

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169297

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/32
C23C 16/44
G02F 1/03
H01B 3/00
H01G 4/33
H01G 4/12
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 21/8247
H01L 29/788
H01L 29/792
H01L 41/09
H01L 41/18
H01L 49/02
// C23C 16/40
H01L 37/02

(21)Application number : 11-272587

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 27.09.1999

(72)Inventor : KIJIMA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 10274876 Priority date : 29.09.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF THIN FERROELECTRIC OXIDE FILM, THIN FERROELECTRIC OXIDE FILM AND THIN FERROELECTRIC OXIDE FILM ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a thin ferroelectric oxide film, enabling the production of the thin ferroelectric oxide film having an arbitrary ferroelectric characteristic by controlling an arbitrary orientation direction and the amount of ferroelectric crystals having an arbitrary orientation direction.

SOLUTION: This method for producing a thin ferroelectric oxide film comprises producing a thin ferroelectric oxide film comprising Bi, Ti and O on a substrate having electrodes formed thereon by MOCVD method. Therein, the supply rate of oxygen gas on the basis of the total gas rate of raw material gases capable of forming the thin ferroelectric oxide film is controlled to a value required for forming a thin ferroelectric oxide film having a prescribed orientation and/or a prescribed electric field resistance, and the supply rate of at least one of the raw material gases containing elements constituting the thin ferroelectric oxide film except oxygen is controlled so that the composition ratio of the elements constituting the thin ferroelectric oxide film except oxygen is a value for giving a prescribed residual polarization and/or a prescribed specific dielectric constant to the thin ferroelectric oxide film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It faces manufacturing by law. the oxide ferroelectric thin film which consists of Bi, Ti, and O on the substrate with which the electrode was formed -- MOCVD -- While controlling to a value required in order to form the oxide ferroelectric thin film which has a predetermined stacking tendency and/or a predetermined coercive electric field for the amount of supply of the oxygen gas occupied to the total gas supply volume of the material gas which can form an oxide ferroelectric thin film In order that said oxide ferroelectric thin film may obtain a predetermined remanence and/or specific inductive capacity, the presentation ratio of configuration elements other than the oxygen which constitutes said oxide ferroelectric thin film The manufacture approach of the oxide ferroelectric thin film which consists of controlling at least one amount of supply of the material gas containing configuration elements other than the oxygen which constitutes said oxide ferroelectric thin film to become a required value, and supplying material gas on a substrate.

[Claim 2] the oxide ferroelectric thin film which consists of Bi, Ti, and O on the substrate with which the electrode was formed -- MOCVD -- the manufacture approach of the oxide ferroelectric thin film which consists of facing manufacturing by law, changing at least one amount of supply of the material gas containing configuration elements other than the oxygen which constitutes said oxide ferroelectric thin film, controlling a Bi/Ti presentation ratio, and controlling the crystalline-nucleus generating consistency of an oxide ferroelectric thin film.

[Claim 3] The oxide ferroelectric thin film whose oxide ferroelectric thin film which it comes to form in right above [lower electrode] which was formed on the substrate is a columnar structure.

[Claim 4] The oxide ferroelectric thin film whose Bi/Ti presentation ratios the stacking tendency of the oxide ferroelectric thin film which it comes to form in right above [lower electrode] which was formed on the substrate is any one of the random orientation to which c-axis priority orientation, c-axis orientation, and orientation (117) mainly give priority, or (117) the priority orientation, and are 0.4-1.5.

[Claim 5] The oxide ferroelectric thin film which has the oxide ferroelectric thin film formed in right above [of the substrate with which the electrode was formed] by claim 1 or the approach of 2, and comes to have an up electrode on this oxide ferroelectric thin film.

[Claim 6] The oxide ferroelectric thin film which has claim 3 or the oxide ferroelectric thin film of 4 right above [of the substrate with which the electrode was formed], and comes to prepare an up electrode for it on this oxide ferroelectric thin film further.

[Claim 7] The oxide ferroelectric thin film according to claim 6 which comes to connect an oxide ferroelectric thin film with an electrode and an up electrode, and a serial.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a detail more at the manufacture approach, oxide ferroelectric thin film, and oxide ferroelectric thin film of the oxide ferroelectric thin film which can be suitably used for a memory device, a pyroelectric element, a piezoelectric device, an optical device, etc. about the manufacture approach, oxide ferroelectric thin film, and oxide ferroelectric thin film of an oxide ferroelectric thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are some which have various functions, such as a ferroelectricity, a high dielectric, piezoelectric, pyroelectricity, and the electro-optical effect, in many oxide ingredients, and, generally it is named the oxide ferroelectric ingredient generically. Many device development, such as a capacitor, a pressure sensor, an infrared sensor, an oscillator, a frequency filter, and an optical switch, has been performed using the function which was excellent in those oxide ferroelectric ingredients.

[0003] By applying the high dielectric constant property of an oxide ferroelectric ingredient to the capacitor of semiconductor devices, such as DRAM, by attaining miniaturization of a device, and simplification of a process and applying a ferroelectric property to the memory section of semiconductor devices, such as DRAM, it is high-density and development of new functional devices, such as nonvolatile memory (ferroelectric nonvolatile memory) which operates at a high speed, is performed especially with progress of recently and thin film coating technology.

[0004] Ferroelectric nonvolatile memory realizes unnecessary memory of a backup power supply using the ferroelectric property (the hysteresis effectiveness) of a ferroelectric, and needs an ingredient with a small coercive electric field with large and residual spontaneous polarization for such device development. Moreover, in order to acquire a good electrical property, it is low leakage current and an ingredient with properties, like the repeat resistance of polarization reversal is large is required. For that purpose, control of the surface morphology after membrane formation is also an important technical problem. Furthermore, thickness is wanted to realize the above-mentioned property with a thin film hundreds of nm or less for the adaptation to reduction of operating voltage, and a semi-conductor micro-processing process.

[0005] It has the perovskite structure shown with a chemical formula ABO_3 in an oxide ferroelectric, and although it has inquired for many years, recently, others attract attention noting that Bi system oxide ferroelectric ingredient shown by $Bi_2Am-1BmO_{3m+3}$ is strong to the repeat of polarization reversal. A is chosen from Li^+ , Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , calcium $^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Bi^{3+} , B is chosen from Fe^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , and Mo^{6+} here, and m is the one or more natural numbers.

[0006] The crystal structure of the oxide ferroelectric shown by $Bi_2Am-1BmO_{3m+3}$ makes the structure between which $2(Bi\ 2O_2)^+$ layers put the upper and lower sides of the perovskite layer which consists of ABO_3 of an individual (m-1). The mechanism which the ferroelectricity discovers is as unchanging as the mechanism in the case of the oxide ferroelectric shown by ABO_3 . Although $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (henceforth PZT), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $LiNbO_3$, etc. are in the oxide ferroelectric shown by ABO_3 , PZT is studied for many years most intensively.

[0007] PZT is the solid solution of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$, and Zr/Ti ratios are 1-1.5. $PbTiO_3$ is a ferroelectric with the perovskite structure belonging to tetragonal system, and has spontaneous polarization in the direction of a c-axis. Although $PbZrO_3$ is an antiferroelectric crystal with the perovskite structure belonging to orthorhombic system, it shifts to a ferroelectric while it dissolves with $PbTiO_3$ and the amount of Ti increases.

The sputtering method, the sol-gel method, etc. are used for thin film production.

[0008] There are $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, etc. in the oxide ferroelectric shown by $\text{Bi}_2\text{Am}-1\text{BmO}_{3m+3}$. Especially, research of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ is prosperous recently. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ is a ferroelectric which belongs to orthorhombic system and has stratified PEROPUSU kite structure as above-mentioned. Spontaneous polarization has a component in the 2-way of an a-axis and a c-axis, and, for the spontaneous polarization of the direction of an a-axis, about $50\text{microC}/\text{cm}^2$ and a coercive electric field are [about $4\text{microC}/\text{cm}^2$ and the coercive electric fields of the spontaneous polarization of about $50\text{ kV}/\text{cm}$ and the direction of a c-axis] about $4\text{ kV}/\text{cm}$. Therefore, it becomes the ingredient which can offer the small coercive electric field of the big spontaneous polarization of the direction of an a-axis, or the direction of a c-axis according to an application by controlling the stacking tendency.

[0009] as the thin film-ized technique of the above-mentioned ferroelectric ingredient -- the former -- the sputtering method, a sol-gel method, the laser abrasion method, and MOCVD -- it is carried out by law etc. The substrate which usually possesses the electrode which consists of Pt (111), Ir (111), or an oxide electrical conducting material as a substrate which forms the above-mentioned oxide ferroelectric ingredient using these membrane formation approaches is used. In order to apply the ferroelectric ingredient formed by such approach to various devices, such as nonvolatile memory, it is important to control the stacking tendency and crystallinity.

[0010] Although the strong dielectric characteristics are greatly dependent on presentation x, since Pb with high vapor pressure is included in PZT, the elucidation of the factor which the film presentation change in the time of membrane formation and heat treatment etc. tends to take place, and governs a stacking tendency and crystallinity (morphology) is in a difficult situation. Therefore, it has the trouble that degradation of leakage current or polarization reversal resistance takes place, with reduction of thickness as a result of generating of a pinhole, generating of the low dielectric constant layer by the reaction with the substrate electrodes Pt and Pb, etc.

[0011] On the other hand, in order to obtain good strong dielectric characteristics in membrane formation with the conventional sol-gel method, since heat treatment at 650 degrees C or more was required, in the case of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, field bearing obtained was restricted, and control of a stacking tendency was difficult for it. Moreover, in membrane formation by the MOCVD method, it is 600 degrees C or more in membrane formation temperature. When membranes are formed on Pt electrode which prepared Ti glue line between Pt electrode and the SiO_2/Si substrate, the film surface morphology While consisting of big and rough crystal grain A ferroelectricity the thing of the pyrochlore phase ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) which it does not have which becomes easy to generate is reported (it Japan(s) Jan.J.Appl.Phys., 32, 1993, pp.4086, and J.Ceramic.Soc. --) 102, 1994, pp.512. Therefore, it was not easy to control a stacking tendency and crystallinity and to obtain desired spontaneous polarization and a desired coercive electric field, either.

[0012] recently -- becoming -- this invention persons -- MOCVD -- the various orientation control approaches in formation of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin film using law have been proposed. For example, although the stacking tendency of a $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin film was controlled by JP,9-186376,A by shifting a Bi/Ti presentation ratio from stoichiometric composition, only control of the magnitude of the component containing the direction component (117) of an a-axis is controllable, and control of a c-axis component was not obtained. For this reason, the coercive electric field was as large as $90\text{ kV}/\text{cm}$, and application was always difficult for the component driven by the low battery.

[0013] Moreover, in JP,10-182291,A, by changing the oxygen density in material gas showed that c-axis priority orientation, the random orientation which the c-axis component and the component (117) mixed, priority (117) orientation, and the direction of priority orientation were controllable. However, since the ferroelectric thin film was formed on the buffer layer which consists of TiO_2 , although it could control the direction of priority orientation, it was not able to control perfect orientation of a c-axis here. And it could not say that the component which cannot control magnitude of each orientation component, therefore has saturation part extremal value various by the same coercive electric field was obtained, but there were few degrees of freedom of strong dielectric characteristics.

[0014] Furthermore, on Pt (lower electrode) electrode, a $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin film has a low karyogenesis consistency, and usually grows as a giant particle. However, since TiO_2 is congenial to Pt, it is precisely formed on Pt. With two sorts of above-mentioned conventional techniques, the ferroelectric film

which has the above-mentioned property without the buffer layer by TiO₂ grade has not been obtained from such a thing.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, it was difficult to expose to an elevated temperature over time amount long at the time of membrane formation and heat treatment, and to control the stacking tendency and crystallinity by the above-mentioned conventional technique, when forming the oxide ferroelectric thin film of PZT or Bi₄Ti₃O₁₂ grade on metal electrodes, such as Pt and Ir, using membrane formation techniques, such as the sol-gel method, and a sputter or the MOCVD method. Therefore, it was not easy it to be in a difficult situation to control degradation of the leakage current generated in the oxide ferroelectric thin film obtained or polarization reversal resistance, and to obtain desired spontaneous polarization and a desired coercive electric field, either.

[0016] In case this invention is made in order to solve the above-mentioned technical problem, and it forms a ferroelectric thin film, it carries out full control of the stacking tendency (a direction and magnitude) including crystallinity, and enables ferroelectric thin film formation which has the target strong dielectric characteristics in arbitration. Moreover, it also aims controlling degradation of the leakage current generated in an oxide ferroelectric thin film, or polarization reversal resistance, and obtaining desired spontaneous polarization and a desired coercive electric field at offering the manufacture approach made easy by clarifying those control conditions.

[0017]

[Means for Solving the Problem] It faces manufacturing by law. the oxide ferroelectric thin film which consists of Bi, Ti, and O on the substrate with which the electrode was formed according to this invention -- MOCVD -- While controlling to a value required in order to form the oxide ferroelectric thin film which has a predetermined stacking tendency and/or a predetermined coercive electric field for the amount of supply of the oxygen gas occupied to the total gas supply volume of the material gas which can form an oxide ferroelectric thin film In order that said oxide ferroelectric thin film may obtain a predetermined remanence and/or specific inductive capacity, the presentation ratio of configuration elements other than the oxygen which constitutes said oxide ferroelectric thin film At least one amount of supply of the material gas containing configuration elements other than the oxygen which constitutes said oxide ferroelectric thin film is controlled to become a required value, and the manufacture approach of the oxide ferroelectric thin film which consists of supplying material gas on a substrate is offered.

[0018] It faces manufacturing by law. moreover, the oxide ferroelectric thin film which consists of Bi, Ti, and O on the substrate with which the electrode was formed according to this invention -- MOCVD -- The manufacture approach of the oxide ferroelectric thin film which consists of changing at least one amount of supply of the material gas containing configuration elements other than the oxygen which constitutes said oxide ferroelectric thin film, controlling a Bi/Ti presentation ratio, and controlling the crystalline-nucleus generating consistency of an oxide ferroelectric thin film is offered.

[0019] According to this invention, furthermore, the oxide ferroelectric thin film which it comes to form in right above [lower electrode] which was formed on the substrate The stacking tendency of the oxide ferroelectric thin film which is a columnar structure, or the oxide ferroelectric thin film which it comes to form in right above [lower electrode] which was formed on the substrate C-axis priority orientation, c-axis orientation, and orientation (117) are any one of the random orientation to which priority is mainly given, or (117) the priority orientation, and the oxide ferroelectric thin film whose Bi/Ti presentation ratios are 0.4-1.5 is offered. Moreover, according to this invention, it has the oxide ferroelectric thin film or the above-mentioned oxide ferroelectric thin film formed by the above-mentioned approach, and the oxide ferroelectric thin film which comes to have an electrode on this oxide ferroelectric thin film is offered.

[0020]

[Embodiment of the Invention] The substrates which can be used in the manufacture approach of the oxide ferroelectric thin film of this invention are semi-conductor substrates, such as compound semiconductors, such as elemental semiconductors, such as silicon and germanium, GaAs, and ZnSe, ;P Metal substrates, such as t; insulating substrates, such as silicon on sapphire, a MgO substrate, SrTiO₃ and BaTiO₃, and a glass substrate, etc. are mentioned. Especially, a silicon substrate is desirable and a silicon single crystal substrate is still more desirable. Moreover, the electrode is formed on the substrate. Especially if an electrode is a conductive

ingredient, it is not limited, and it can be formed with the oxide conductor of metals, such as Pt, Ir, Au, aluminum, and Ru, IrO₂, and RuO₂ grade etc. An electrode can be formed by various approaches, such as a spatter, a vacuum deposition method, and the EB method. As for the thickness of an electrode, about 100-200nm is mentioned.

[0021] Between an electrode and a substrate, interlayers, such as an insulating layer and/or a glue line, may be formed. An insulating layer can be formed by SiO₂, SiN, etc. Moreover, as a glue line, if the bond strength of a substrate, an electrode, or an insulating layer and an electrode is securable, especially the ingredient will not be limited and refractory metals, such as a tantalum and titanium, will be mentioned. these interlayers -- the oxidizing [thermally] method, a CVD method, a spatter, a vacuum deposition method, and MOCVD -- it can form by various approaches, such as law.

[0022] In the manufacture approach of this invention, a substrate is first installed in the membrane formation chamber for forming an oxide ferroelectric thin film. As a membrane formation chamber in this case, the pressure in a chamber is controllable, and if it is the membrane formation chamber which can supply material gas, oxygen gas, carrier gas, etc., anythings can be used. It is desirable that it is the membrane formation chamber of the membrane formation equipment which can perform membrane formation by the MOCVD method especially. Subsequently, two or more sorts of material gas containing elements other than the oxygen which constitutes an oxide ferroelectric with oxygen gas is supplied on a substrate. Under the present circumstances, carrier gas, such as an argon and helium, balance gas, etc. may be supplied together with these gas.

[0023] Although the diluted gas may be used for oxygen gas, it is desirable to use about 100% of pure gas. When introducing oxygen gas into a membrane formation chamber, it is required to control to a value required in order to form the oxide ferroelectric thin film which has a predetermined stacking tendency and/or a predetermined coercive electric field for the flow rate of the oxygen gas occupied to the total quantity of gas flow. For example, as a flow rate of oxygen gas, the range of 33 - 80 volume % extent of the total quantity of gas flow is mentioned. Here, a predetermined stacking tendency means a stacking tendency (a direction and magnitude) including crystallinity, and random orientation or (117) priority orientation etc. to which c-axis priority orientation, c-axis orientation, and orientation (117) mainly give priority is mentioned.

[0024] Moreover, it is required to control at least one amount of supply of the material gas containing configuration elements other than the oxygen which constitutes an oxide ferroelectric thin film so that it may become a value required in order that an oxide ferroelectric thin film may obtain a predetermined remanence and/or specific inductive capacity about the presentation ratio of configuration elements other than the oxygen which constitutes an oxide ferroelectric thin film. For example, in order to obtain a predetermined remanence and/or specific inductive capacity, at least one amount of supply of the material gas which contains Bi or Ti so that a Bi/Ti presentation ratio may be set to 0.4-1.5 is controlled. Here, a predetermined remanence means that the remanence value P_r is large and/or that the square shape of a hysteresis is good. Furthermore, the crystalline-nucleus generating consistency of an oxide ferroelectric thin film is controllable by controlling a Bi/Ti presentation ratio.

[0025] The oxide ferroelectric thin film obtained by the approach of this invention $\text{Bi}_2\text{X}_m-1\text{YmO}_{3m+3}$ (X -- Li⁺, Na⁺, K⁺, and Pb²⁺ --) One sort chosen from the group which consists of calcium²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, and Bi³⁺, It is not what will be limited especially if shown. one sort and m which are chosen from the group which Y becomes from Fe³⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺, and Mo⁶⁺ -- the one or more natural numbers -- it is -- The oxide ferroelectric in which the crystal structure which is the source of a manifestation of the ferroelectricity is shown by $\text{Bi}_2\text{Am}-1\text{BmO}_{3m+3}$ of the same $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ grade is sufficient. Moreover, considering that the source of the ferroelectricity is in an ABO triad part including an ABO triad in the crystal structure, the oxide ferroelectric ingredient shown by $\text{Bi}_2\text{Am}-1\text{BmO}_{3m+3}$ may be an oxide ferroelectric shown by ABO₃ of PZT, BaTiO₃, and SrTiO₃ grade. Especially it is desirable that it is Bi₄Ti₃O₁₂, and it is more more desirable still that it is the stratified perovskite crystal structure.

[0026] It is not limited especially if the oxide ferroelectric thin film of this invention is a component which used the oxide ferroelectric thin film of this invention as an insulator layer, and the structure where inter-electrode [of a pair] comes to pinch an oxide ferroelectric thin film for example, etc. is mentioned. Below, the gestalt of operation of the manufacture approach of the oxide ferroelectric thin film of this invention, an oxide ferroelectric thin film, and an oxide ferroelectric thin film is explained based on a drawing.

[0027] the gestalt 1 of operation -- the ferroelectric thin film covering substrate in the gestalt of this operation is shown in drawing 1 . On the silicon single crystal substrate 1, the laminating of the silicon oxide (SiO₂) layer 2, the tantalum layer 3 which is a glue line, the Pt lower electrode 4, the initial nuclear lamina 5 (it is hereafter described as the initial nuclear lamina 5 of Bi₄Ti₃O₁₂) of Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric, and the 3O₁₂ or so Bi₄Ti dielectric somatic growth layer 6 (it is hereafter described as 3OBi₄Ti₁₂ growth phase 6) is carried out in this order, and a ferroelectric thin film covering substrate is constituted. This ferroelectric thin film covering substrate can be formed as follows.

[0028] First, the silicon oxide layer 2 of about 200nm of thickness is formed by oxidizing a substrate front face thermally on the silicon single crystal substrate 1. On the silicon oxide layer 2, sequential formation of the tantalum layer 3 and the Pt lower electrode 4 is carried out by about 30nm of thickness, and about 200nm by the sputtering method. next, the initial nuclear lamina 5 of 6/Bi₄Ti of 3OBi₄Ti₁₂ growth phases3O₁₂ -- MOCVD -- it formed by law.

[0029] The common membrane formation conditions at this time introduced Ar carrier gas containing Ti raw material, the oxygen gas as reactant gas, Ar gas as balance gas, and Ar carrier gas that contains Bi raw material further in the case of membrane formation of the initial nuclear lamina 5 of 6/Bi₄Ti of 3OBi₄Ti₁₂ growth phases3O₁₂ in the membrane formation chamber. Ar carrier gas flow rate in which the pressure in a membrane formation chamber contains 5Torr(s) and Ti raw material was fixed to 50sccm(s). Moreover, the total flow of introductory gas (Ar carrier gas, oxygen gas, and Ar balance gas containing Bi and Ti raw material) was fixed to 2500sccm(s).

[0030] On the Pt lower electrode 4, the initial nuclear lamina 5 of Bi₄Ti₃O₁₂ is formed 5nm in thickness, using substrate temperature as 550 degrees C, next substrate temperature was reset as 400 degrees C, and 3OBi₄Ti₁₂ growth phase 6 was grown up 190nm in thickness continuously, and it considered as the 200nm of the total thickness. The membrane formation conditions of the initial nuclear lamina 5 of Bi₄Ti₃O₁₂ at this time and 3OBi₄Ti₁₂ growth phase 6 are shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

プレカーサー	Bi(o-C ₂ H ₇) ₃	Ti(i-OC ₂ H ₇) ₄
プレカーサー温度	160℃	50℃
ガス流量		
Ar キャリアガス	50-350 sccm	50 sccm
O ₂ ガス		825 sccm(33%) 1250 sccm(50%) 2000 sccm(80%)
総ガス流量		2500 sccm
圧力		5 Torr
基板		Pt/Ta/SiO ₂ /Si(100)
基板温度		550℃(初期核層) 450℃(成長層)

[0032] Also in membrane formation [which / of the initial nuclear lamina 5 of Bi₄Ti₃O₁₂, and 3OBi₄Ti₁₂ growth phase 6] Ar carrier gas flow rate which carries out 50sccm supply of the Ar carrier gas flow rate containing Ti raw material, and contains Bi raw material 50 - 350sccm, The oxygen gas flow rate was changed in the range of 825 - 2000sccm (it is oxygen density:33-80% to the total quantity of gas flow), and some kinds of initial nuclear laminae 5 of 6/Bi₄Ti of 3OBi₄Ti₁₂ growth phases3O₁₂ were formed. When setting up Ar carrier gas flow rate and the oxygen gas flow rate containing Bi raw material before initial nuclear-lamina of Bi₄Ti₃O₁₂ 5 formation, 3OBi₄Ti₁₂ growth phase 6 following it was taken as the same membrane formation conditions.

[0033] Thus, Bi content (Bi/Ti presentation ratio) of 3OBi₄Ti₁₂ obtained growth phase 6 was measured by EPMA, respectively. The result is shown in drawing 2 . Oxygen gas concentration (an oxygen gas flow rate / the total quantity of gas flow; 2500sccm) is made into a parameter, and drawing 2 R> 2 shows Ar carrier gas flow rate containing Bi raw material, and the relation of a Bi/Ti presentation ratio.

[0034] In proportion to Ar carrier gas flow rate which changed in the small range and contained Bi raw material below with stoichiometric composition (Bi/Ti=1.33), the Bi/Ti presentation ratio also increased the Bi/Ti presentation ratio from 1.5 irrespective of oxygen gas concentration so that clearly from drawing 2 , but when

the Bi/Ti presentation ratio exceeded stoichiometric composition, there was an inclination saturated with the Bi/Ti=1.5 neighborhood.

[0035] Moreover, the XRD (X diffraction) pattern of $3\text{OBi}_4\text{Ti}_{12}$ produced various growth phases was measured. The result is shown in drawing 3 (a) - (c) and drawing 4. Drawing 3 (a) Oxygen gas concentration was taken along the axis of abscissa, the Bi/Ti presentation ratio was taken along the axis of ordinate, it looked through, and - (c) and drawing 4 were shown. Drawing 3 (a) Oxygen gas concentration showed the stratified perovskite phase which is a ferroelectric altogether by $\text{Bi/Ti} \geq 0.65$ at 33% or more so that clearly from - (c) and drawing 4.

[0036] Moreover, oxygen gas concentration is almost c-axis single orientation in 33%. When oxygen gas concentration was increased, the c-axis component decreased gradually, the component (117) containing an a-axis component appeared, and it turned out that it becomes the random orientation in which the c-axis component and the component (117) were intermingled along with increase of oxygen gas concentration. For example, in the case of 50% of oxygen densities, a XRD peak intensity ratio is about : (008) (117) **1:4. Furthermore, when the oxygen density was enlarged, the oxygen density became single orientation mostly (117) in 80%.

[0037] Next, a XRD pattern when the Bi/Ti presentation ratio of an axis of ordinate changes is explained. when it was 3O perfect c-axis orientation $\text{Bi}_4\text{Ti}_{12}$ thin film mostly and a Bi/Ti presentation ratio was below stoichiometric composition ($\text{Bi/Ti}=1.33$) when oxygen gas concentration is 33% that is, in proportion to a Bi/Ti presentation ratio increasing, the XRD peak intensity (especially (006) -- and (008)) of a c-axis orientation component increased. Furthermore, although the XRD peak intensity of a c-axis orientation component increased similarly when a Bi/Ti presentation ratio increased from stoichiometric composition, the XRD peak intensity of a c-axis orientation component also showed the saturation inclination in the Bi/Ti=1.5 neighborhood.

[0038] When oxygen gas concentration is 50%, it is random orientation, and it increases like [any XRD peak intensity of a c-axis orientation component and (117) an orientation component] the case where oxygen gas concentration is 33%, holding the XRD peak intensity ratio of the orientation (008) component of the c-axis orientation components, and an orientation (117) component into about 1:4 ratio with the increment in a Bi/Ti presentation ratio. When the Bi/Ti presentation ratio became the 1.5 neighborhoods, the XRD peak intensity ratio of the orientation (008) component of the c-axis orientation components and an orientation (117) component showed the saturated inclination, holding into about 1:4 ratio.

[0039] When oxygen gas concentration was 80% (i.e., also when it is single orientation mostly (117)), in the XRD pattern, peak intensity (117) increased with the increment in a Bi/Ti presentation ratio, and peak intensity (117) showed [the Bi/Ti presentation ratio] the saturation inclination in the 1.5 neighborhoods. In addition, as shown in drawing 4, all of $3\text{OBi}_4\text{Ti}_{12}$ thin film formed by $\text{Bi/Ti} \approx 0.4$ (Bi flow rate: 50sccm) showed the paraelectrics pyrochlore ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) phase irrespective of the direction of orientation.

[0040] Next, the relation between a Bi/Ti presentation ratio (Ar carrier gas flow rate containing Bi raw material) and XRD peak intensity is shown according to an oxygen density at drawing 5 (a) - drawing 5 (c). drawing 5 (a) - drawing 5 (c) to an oxygen density -- orientation bearing of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film -- deciding -- **** -- the strength of the stacking tendency at that time -- a Bi/Ti presentation -- a ratio -- **** -- it turned out that it is decided. That is, it turned out that the amount of $3\text{OBi}_4\text{Ti}_{12}$ crystal which the direction of a field where a $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin film tends to grow became settled, and was located in a line in the direction of a field by the oxygen density is decided by the Bi/Ti presentation ratio.

[0041] By forming diameter 100micrometerphi and the Pt up electrode 8 with a thickness of 100nm by vacuum evaporation on the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin film formed with the gestalt 1 of gestalt 2 implementation of operation, the ferroelectric capacitor shown in drawing 6 was produced, and the hysteresis characteristic was evaluated. In addition, in this evaluation, since the thin film which Ar carrier gas flow rate which contains Bi raw material irrespective of orientation bearing formed by 50sccm(s) ($\text{Bi/Ti} \approx 0.4$) was a paraelectrics pyrochlore ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) phase as shown in drawing 4, it was beforehand excepted from hysteresis characterization. Moreover, although the thin film which Ar carrier gas flow rate which contains Bi raw material irrespective of orientation bearing formed by 350sccm(s) ($\text{Bi/Ti} \approx 1.5$) was a $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric single phase as shown in drawing 4, its leak current density was large and it was not able to observe a hysteresis characteristic.

[0042] The hysteresis characteristic when impressing the alternation electrical potential difference of maximum-applying-voltage 5V according to an oxygen density is shown in drawing 7 (a) - drawing 7 R> 7 (c). drawing 7 (a) - drawing 7 (c) -- BIT (001) and (001)+ (117) -- BIT and BIT (117) express the sample produced at 33% of oxygen densities, 50%, and 80%, respectively, and are the same also in drawing after this. In the Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric thin film which Ar carrier gas flow rate containing Bi raw material formed by 100, 150, 200, 250, and 300sccm(s) ($0.65 < \text{Bi/Ti} < 1.45$), the hysteresis characteristic was able to be altogether acquired so that clearly from drawing 7 (a) - drawing 7 (c).

[0043] Moreover, the saturation characteristics which plotted the remanence Pr when impressing the alternation electrical potential difference of maximum applying voltage 1, 2, 3, 4, and 5V according to an oxygen density and the value of a coercive electric field Ec are shown in drawing 8 (a) - drawing 8 R> 8 (c) and drawing 9 (a) - drawing 9 (c) by making a Bi/Ti presentation ratio into a parameter, respectively. especially c-axis orientation Bi₄Ti₃O₁₂ thin film that shows respectively good saturation characteristics and was produced at 33% (001) (BIT) of oxygen densities so that clearly from drawing 8 (a) - drawing 8 (c) and drawing 9 (a) - drawing 9 (c) -- alternation electrical-potential-difference impression of maximum-applying-voltage 2V -- also setting -- both Remanence Pr and the coercive electric field Ec -- although -- it is saturated.

[0044] Moreover, the relation between the residual spontaneous polarization Pr when impressing the alternation electrical potential difference of maximum-applying-voltage 5V and a coercive electric field Ec, and a Bi/Ti presentation ratio is shown in drawing 10 (a) and drawing 10 (b) by making an oxygen density (orientation bearing) into a parameter. especially -- 3OBi₄Ti₁₂ thin film of the stoichiometric composition out of these (Bi/Ti=1.33) -- receiving -- an oxygen density (orientation bearing) -- drawing 11 (a) - drawing 11 (c) piled up and showed the hysteresis characteristic when impressing the alternation electrical potential difference of maximum applying voltage 1, 2, 3, 4, and 5V independently. Moreover, drawing 12 piles up the hysteresis characteristic in three oxygen densities (orientation bearing) when impressing the alternation electrical potential difference of maximum-applying-voltage 5V.

[0045] From drawing 7 (a) - drawing 7 (c), drawing 8 (a) - drawing 8 R> 8 (c), drawing 9 (a) - drawing 9 (c) especially drawing 10 (a), and drawing 10 (c), if the oxygen density is fixed, will not be based on the magnitude of a Bi/Ti presentation ratio, but a coercive electric field Ec is almost fixed. The residual spontaneous polarization Pr changed, and like change of the XRD peak intensity of drawing 5 R> 5, the method of this change increased in proportion to change of a Bi/Ti presentation ratio, and showed the saturated inclination by $\text{Bi/Ti} \geq 1.33$ $\text{Bi/Ti} < 1.33$. That is, though the coercive electric field was the same, the remanence value was able to be acquired in the condition of moreover having been enough saturated in arbitration.

[0046] Moreover, by changing an oxygen density, as shown in drawing 11 (a) - drawing 11 (c), and drawing 12, even if it is the same stoichiometric composition, the strong dielectric characteristics according to orientation bearing of Bi₄Ti₃O₁₂ thin film can be pulled out. This can be explained in 3OBi₄Ti₁₂ thin film by the columnar structure (pillar SHIEIPUTO structure (001)) (orientation, O2:33%) having been checked so that the cross-section SEM image shown in drawing 13 may show. In addition, since the ferroelectric thin film was formed directly, without carrying out the laminating of the buffer layers, such as TiO two-layer, on Pt electrode in the gestalt of this operation, it could use that the generating consistency of the BIT layer on Pt electrode was low, surface area was controlled by this, and the columnar structure was obtained.

[0047] As shown in drawing 14 (a), when the Bi/Ti presentation of a ferroelectric thin film shifts from stoichiometric composition and the amorphous layer 12 and the BIT layer 13 become serial structure, as applied voltage was impressed to the amorphous layer and shown in drawing 14 (b), it is thought that a hysteresis is hardly opened. However, when 3OBi₄Ti₁₂ thin film 11 had the BIT layer 13 of a columnar structure in the amorphous layer 12, applied voltage will be impressed to the BIT layer 12 with big specific inductive capacity, and as shown in drawing 13 and drawing 15, as shown in drawing 7, the good hysteresis configuration was able to be acquired. Moreover, change was looked at by specific inductive capacity as the rate that the BIT layer 12 in the amorphous layer 11 occupies changed, and shown in drawing 16. That is, it turns out that the oxygen density determined the stacking tendency (sense of the column of a BIT layer), and the Bi/Ti presentation ratio has determined the area of a BIT layer.

[0048] In this invention, the value of the residual spontaneous polarization Pr and a coercive electric field Ec was able to acquire the value of $\text{Pr}^{**}1\text{-}3\text{microC/cm}^2$, $\text{Ec}^{**}40\text{ kV/cm}$ and $\text{Pr}^{**}2\text{-}12\text{microC/cm}^2$, $\text{Ec}^{**}100\text{ kV/cm}$ and $\text{Pr}^{**}7\text{-}30\text{microC/cm}^2$, and $\text{Ec}^{**}85\text{ kV/cm}$ according to oxygen densities 33 and 50 and 80%,

respectively.

[0049] Originally, on Pt, the karyogenesis consistency of BIT is low and it is known that it will be easy to grow up as a giant particle. While this invention grew up the nucleus in the direction of thickness using the karyogenesis consistency of BIT on Pt being low, by changing a Bi/Ti presentation, by controlling the size of a BIT column, it could control the rate of the area which the BIT column in fixed area occupies, and was able to obtain the desired columnar structure in the BIT layer as a result. Thereby, the low specific inductive capacity which was not able to be realized until now was realizable. Moreover, it is known that it will be easy to carry out c-axis orientation of BIT from the anisotropy of the growth rate on Pt. On the other hand, the oxygen octahedron in a BIT grid has Pt (111) and good matching, and it means that this has the property in which a BIT layer tends to carry out orientation (117). Then, if an oxygen density is high (117), orientation will be carried out, and if an oxygen density becomes low, it will be thought that c-axis orientation is carried out.

[0050] This is not obtained corresponding to the oxygen densities 33 and 50 at the time of membrane formation, and 80%, and 40% of oxygen densities and 65% are also effective. That is, if it becomes 3Oc-axis single orientation Bi₄Ti₁₂ thin film and an oxygen density becomes high rather than 33% at 33% of oxygen densities, a c-axis component decreases gradually, an orientation (117) component increases to it and coincidence gradually, and it means becoming 3Osingle (117) orientation Bi₄Ti₁₂ thin film at 80% of oxygen densities.

[0051] Furthermore, the alternation electrical potential difference of maximum-applying-voltage 3V estimated the fatigue property of 3OBi₄Ti₁₂ thin film. The result is shown in drawing 17 (a) - drawing 17 (c). When 5x10¹⁰ times (it is related with a stoichiometric composition thin film, and is 1x10¹¹ times) of repeats were carried out, respectively, even if the percentage reduction of the amount of switching charges was large, the result with very as good most as less than 5% was obtained less than 10%. This is considered to be because for strong dielectric characteristics to show saturation mostly by applied-voltage 3V in each thin film.

[0052]

[Effect of the Invention] according to the manufacture approach of the oxide ferroelectric thin film of this invention -- MOCVD, while facing manufacturing an oxide ferroelectric thin film on a substrate by law, controlling the flow rate of the oxygen gas flow rate occupied to the total quantity of gas flow and controlling orientation bearing By controlling at least one amount of supply of the material gas of constituents other than oxygen gas, and controlling the presentation ratio of constituents other than oxygen A stacking tendency (a direction, magnitude) including crystallinity is controlled completely, a crystalline-nucleus generating consistency is controlled, and it becomes possible to manufacture an oxide ferroelectric thin film with the residual spontaneous polarization Pr of arbitration, the coercive electric field Ec of arbitration, and/or the value of specific-inductive-capacity ϵ_{r} . Moreover, while being able to control degradation of the leakage current generated in an oxide ferroelectric thin film by clarifying these control conditions, or polarization reversal resistance, the electrical potential difference impressed to an oxide ferroelectric thin film is also controllable. Therefore, if this invention is used, it will become possible by controlling the residual spontaneous polarization Pr, a coercive electric field Ec, and specific-inductive-capacity ϵ_{r} to arbitration to offer a ferroelectric thin film with the strong dielectric characteristics to which the design value needed for a device is satisfied on the occasion of ferroelectric application device implementation.

[Translation done.]

* NOTICES *

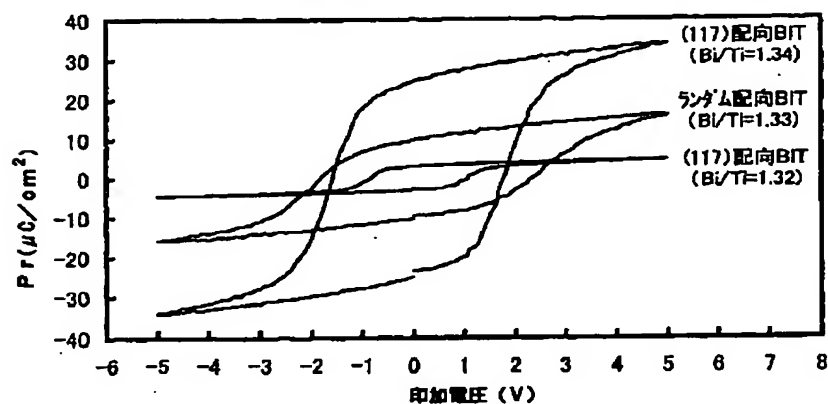
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

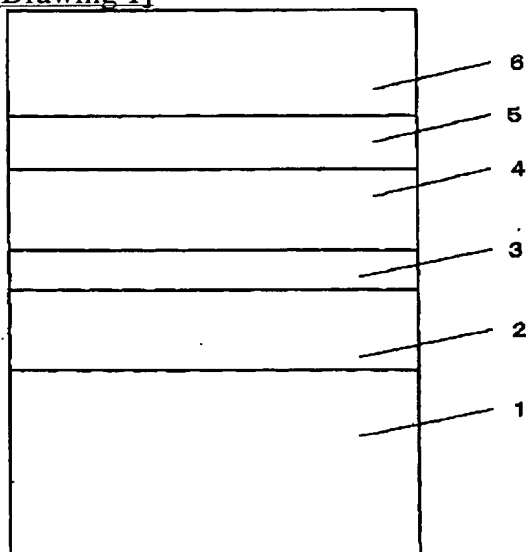
DRAWINGS

[Drawing 12]

化学量論比におけるヒステリシスの比較

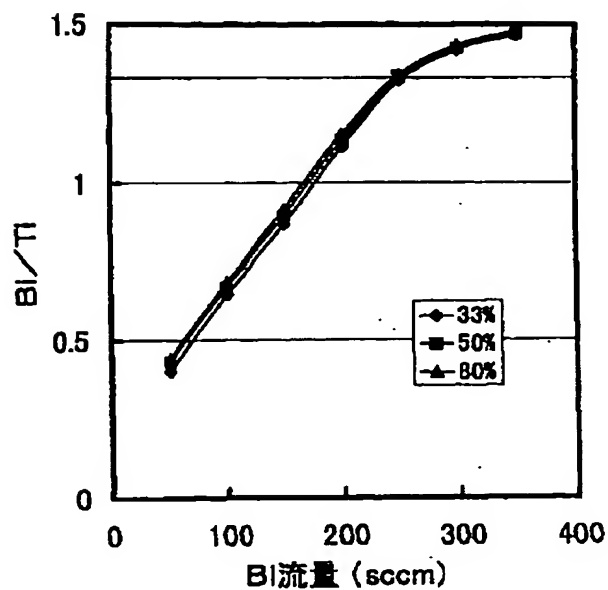


[Drawing 1]

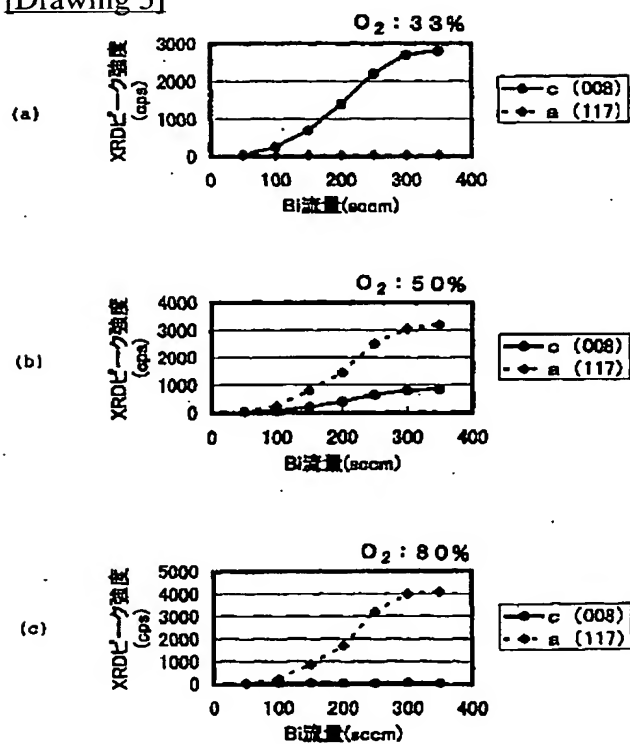


[Drawing 2]

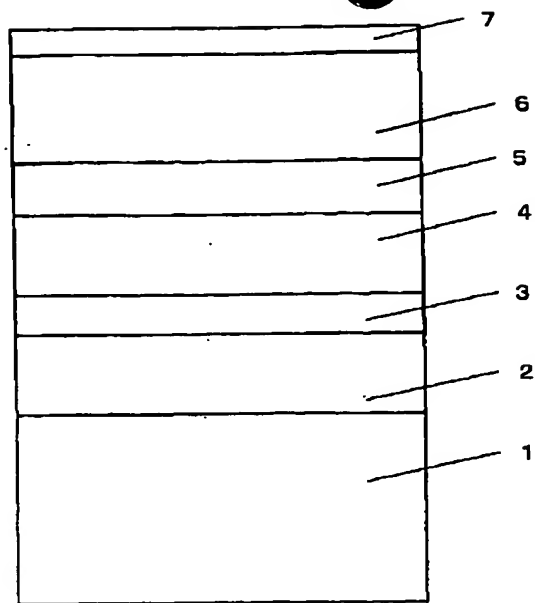
酸素濃度別Bi流量とBi/Ti組成比の関係



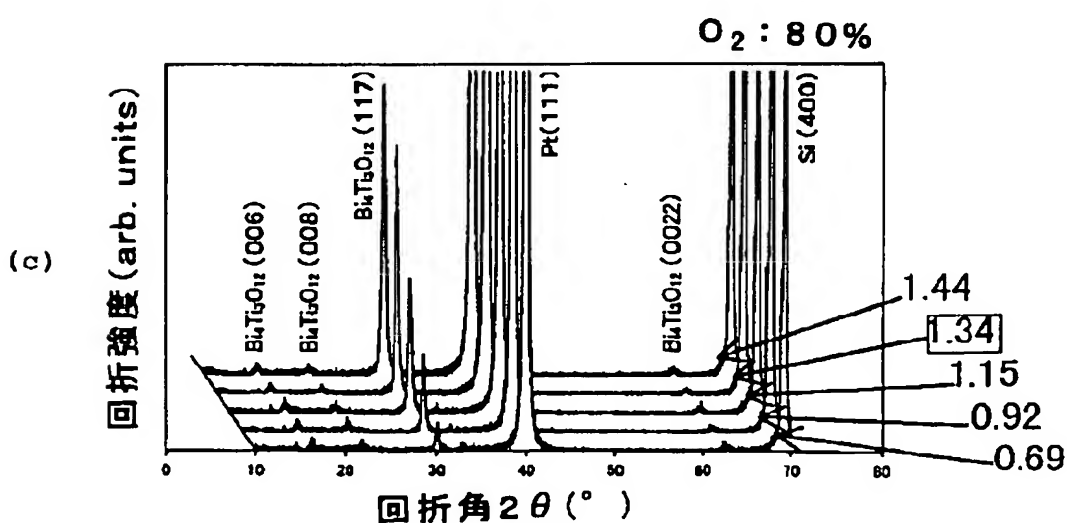
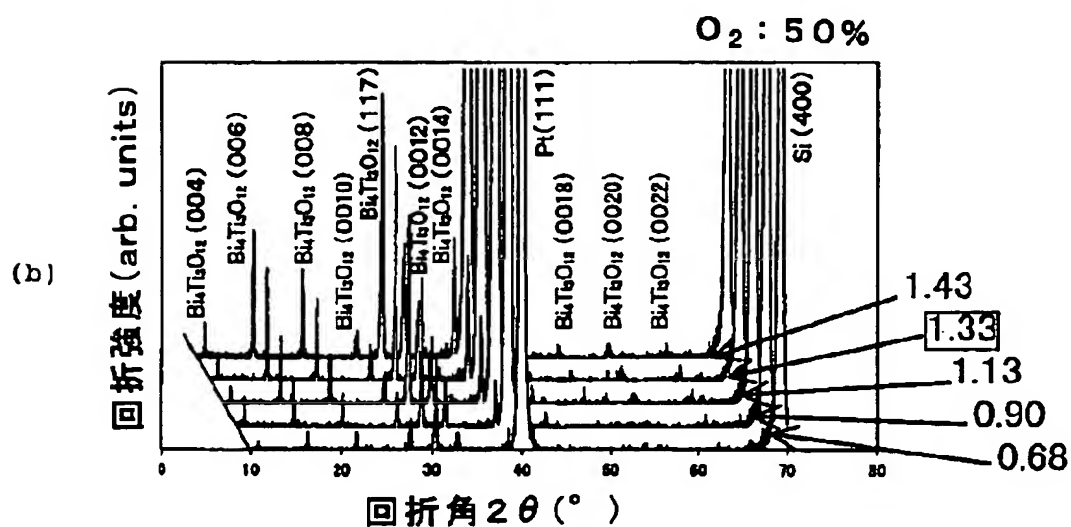
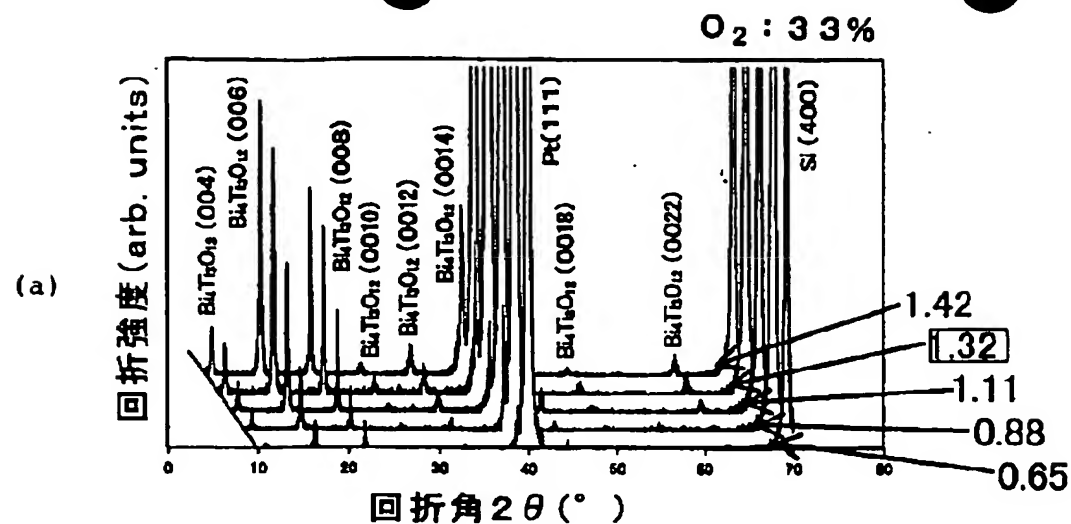
[Drawing 5]



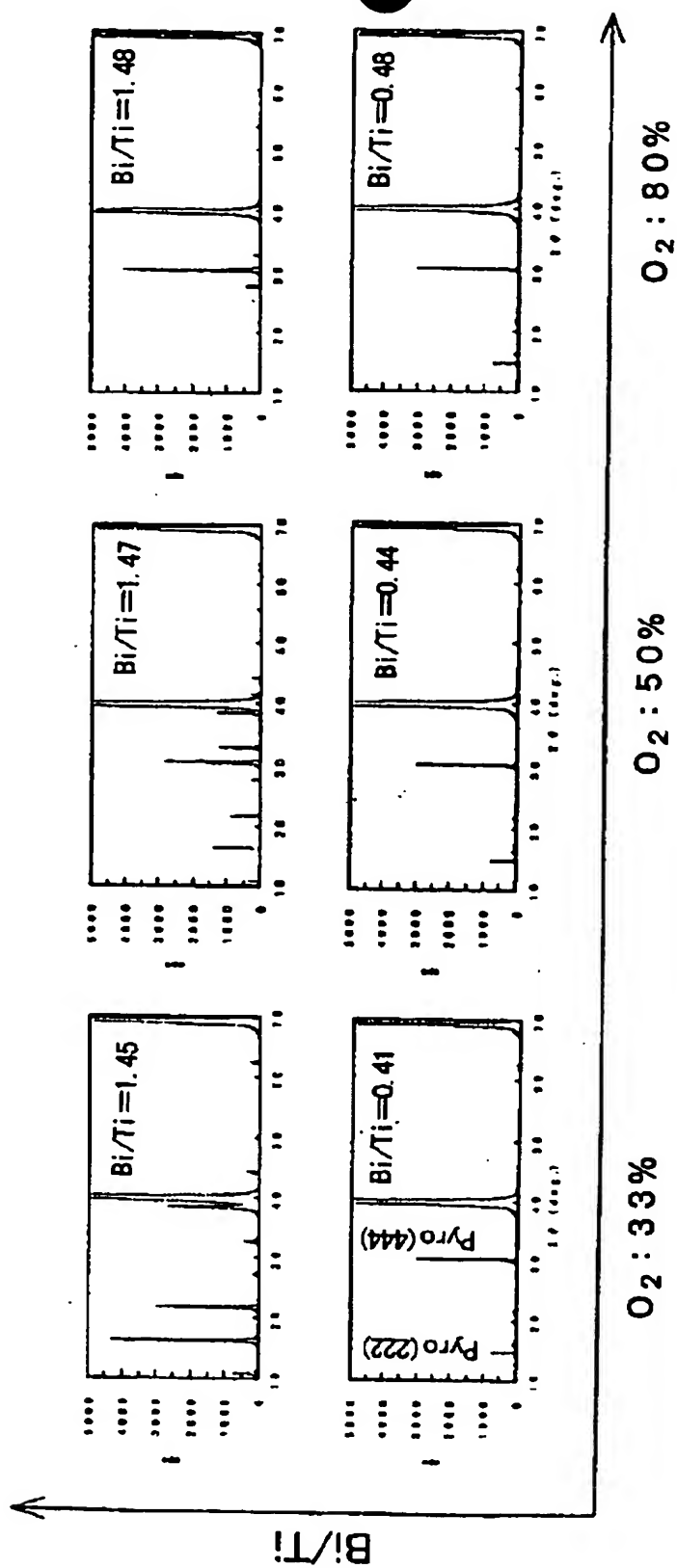
[Drawing 6]



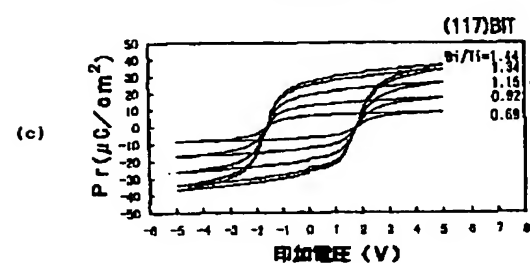
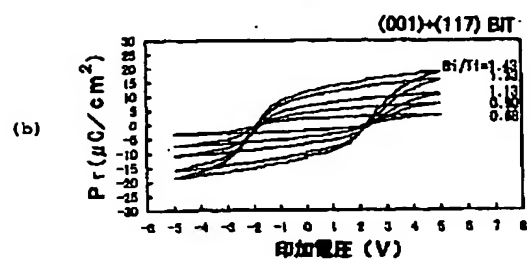
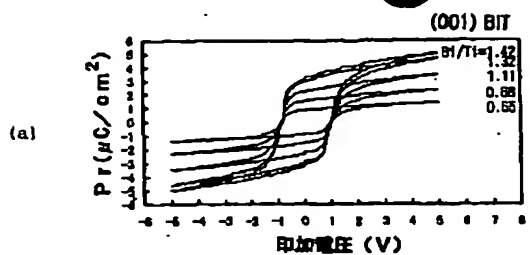
[Drawing 3]



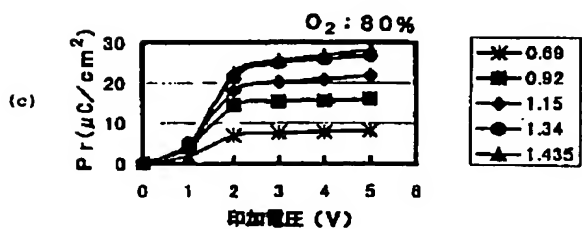
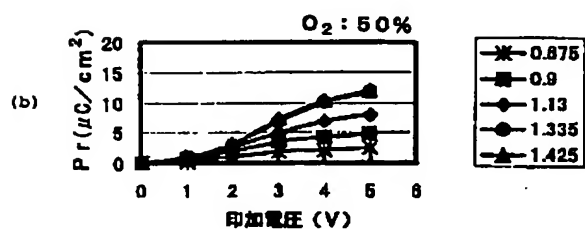
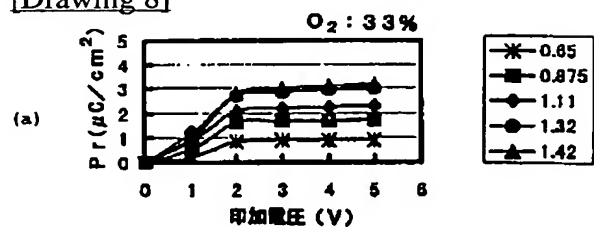
[Drawing 4]



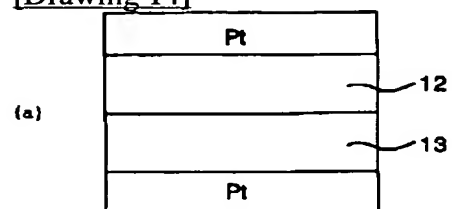
[Drawing 7]



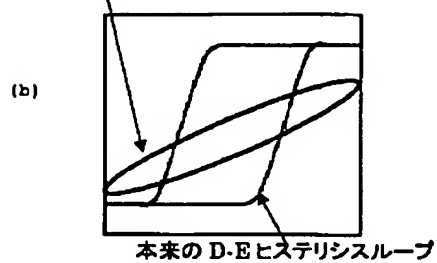
[Drawing 8]



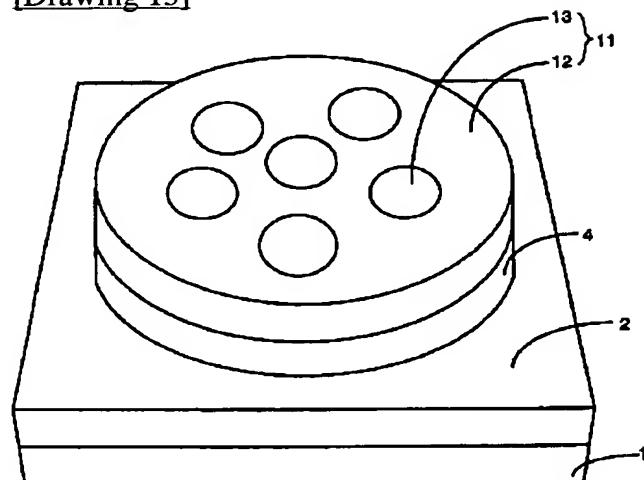
[Drawing 14]



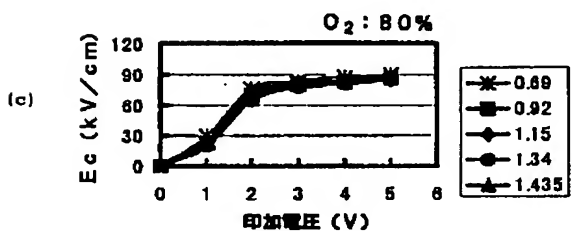
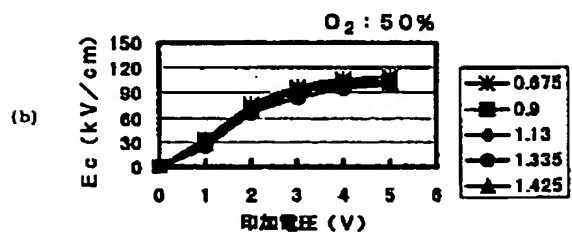
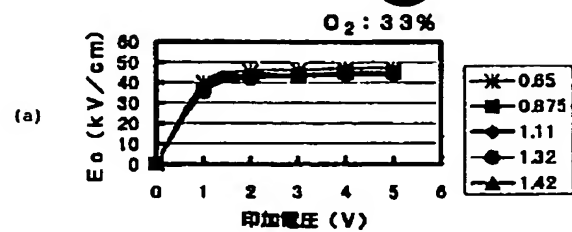
開かない D-E ヒステリシスループ



[Drawing 15]

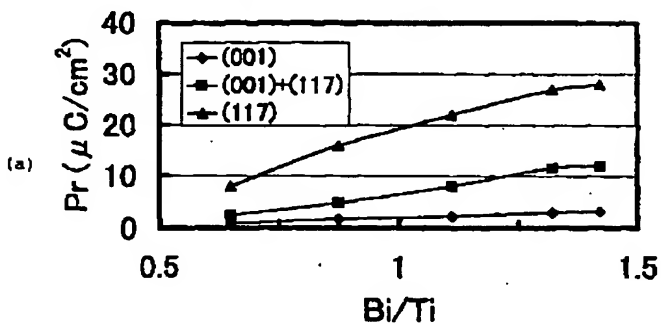


[Drawing 9]

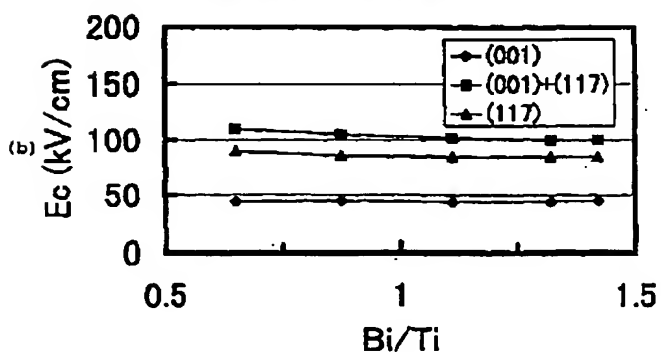


[Drawing 10]

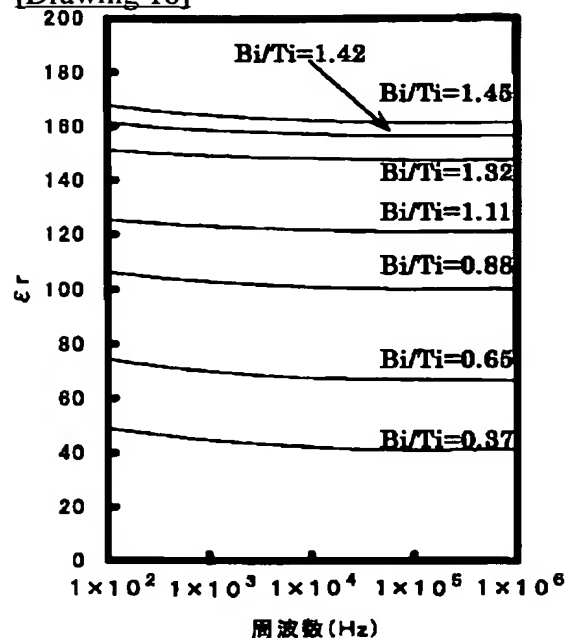
配向性と残留分極の関係



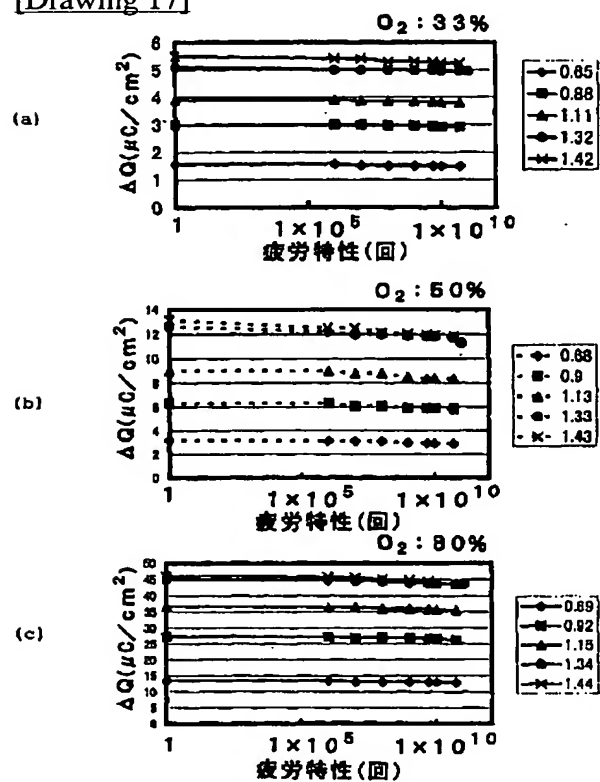
配向性と抗電界の関係



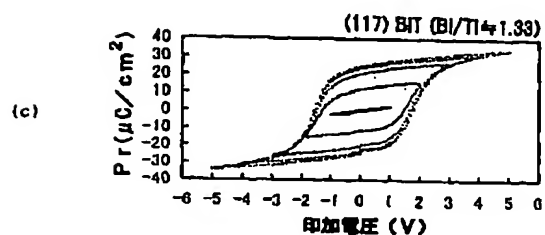
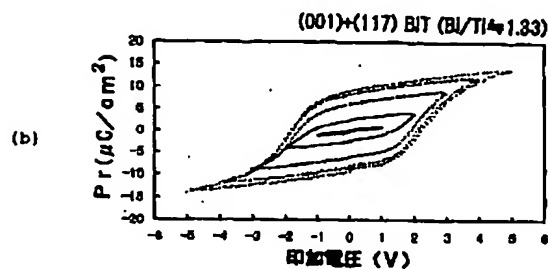
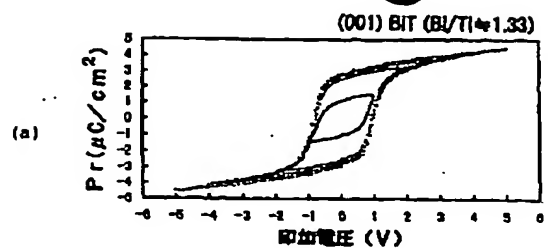
[Drawing 16]



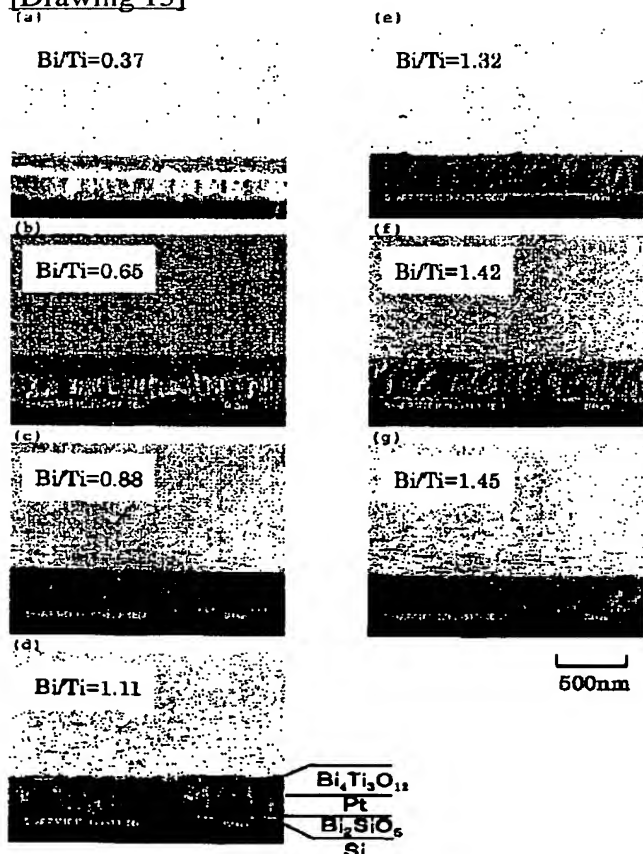
[Drawing 17]



[Drawing 11]



[Drawing 13]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169297

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/32
C23C 16/44
G02F 1/03
H01B 3/00
H01G 4/33
H01G 4/12
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 21/8247
H01L 29/788
H01L 29/792
H01L 41/09
H01L 41/18
H01L 49/02
// C23C 16/40
H01L 37/02

(21)Application number : 11-272587

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 27.09.1999

(72)Inventor : KIJIMA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 10274876 Priority date : 29.09.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF THIN FERROELECTRIC OXIDE FILM, THIN FERROELECTRIC OXIDE FILM AND THIN FERROELECTRIC OXIDE FILM ELEMENT**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a thin ferroelectric oxide film, enabling the production of the thin ferroelectric oxide film having an arbitrary ferroelectric characteristic by controlling an arbitrary orientation direction and the amount of ferroelectric crystals having an arbitrary orientation direction.

SOLUTION: This method for producing a thin ferroelectric oxide film comprises producing a thin ferroelectric oxide film comprising Bi, Ti and O on a substrate having electrodes formed thereon by MOCVD method. Therein, the supply rate of oxygen gas on the basis of the total gas rate of raw material gases capable of forming the thin ferroelectric oxide film is controlled to a value required for forming a thin ferroelectric oxide film having a prescribed orientation and/or a prescribed electric field resistance, and the supply rate of at least one of the raw material gases containing elements constituting the thin ferroelectric oxide film except oxygen is controlled so that the composition ratio of the elements constituting the thin ferroelectric oxide film except oxygen is a value for giving a prescribed residual polarization and/or a prescribed specific dielectric constant to the thin ferroelectric oxide film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169297

(P2000-169297A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 3 0 B 29/32		C 3 0 B 29/32	A
C 2 3 C 16/44		C 2 3 C 16/44	D
G 0 2 F 1/03	5 0 1	G 0 2 F 1/03	5 0 1
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	F
			B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-272587

(22) 出願日 平成11年9月27日 (1999.9.27)

(31) 優先権主張番号 特願平10-274876

(32) 優先日 平成10年9月29日 (1998.9.29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 木島 健

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

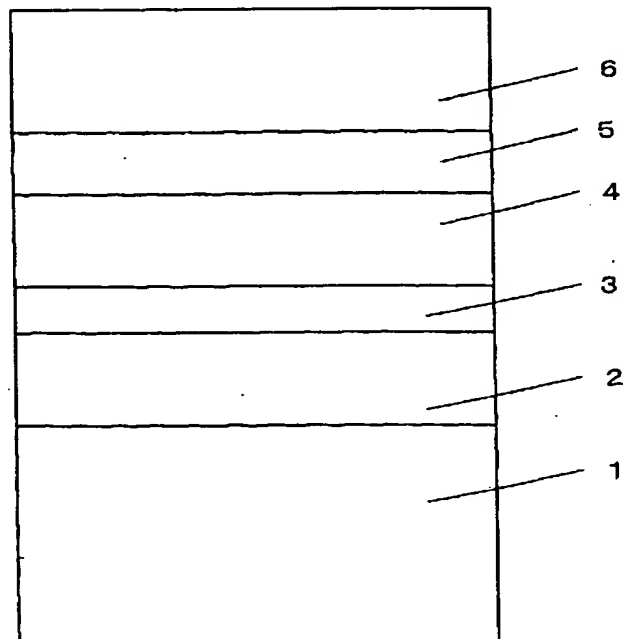
弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 酸化物強誘電体薄膜の製造方法、酸化物強誘電体薄膜及び酸化物強誘電体薄膜素子

(57) 【要約】

【課題】 任意の配向方位および任意の配向方位を有する強誘電結晶量を制御することにより、任意の強誘電特性を引き出すことを目的とする。

【解決手段】 電極が形成された基板上にBi、Ti及びOからなる酸化物強誘電体薄膜をMOCVD法により製造するに際して、酸化物強誘電体薄膜を形成しうる原料ガスの総ガス供給量に占める酸素ガスの供給量を、所定の配向性及び／又は抗電界を有する酸化物強誘電体薄膜を形成するために必要な値に制御するとともに、前記酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素の組成比を前記酸化物強誘電体薄膜が所定の残留分極及び／又は比誘電率を得るために必要な値になるように前記酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素を含む原料ガスの少なくとも1つの供給量を制御して、基板上に原料ガスを供給することからなる酸化物強誘電体薄膜の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極が形成された基板上にBi、Ti及びOからなる酸化物強誘電体薄膜をMOCVD法により製造するに際して、酸化物強誘電体薄膜を形成する原料ガスの総ガス供給量に占める酸素ガスの供給量を、所定の配向性及び／又は抗電界を有する酸化物強誘電体薄膜を形成するために必要な値に制御するとともに、前記酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素の組成比を前記酸化物強誘電体薄膜が所定の残留分極及び／又は比誘電率を得るために必要な値になるように前記酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素を含む原料ガスの少なくとも1つの供給量を制御して、基板上に原料ガスを供給することからなる酸化物強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項2】 電極が形成された基板上にBi、Ti及びOからなる酸化物強誘電体薄膜をMOCVD法により製造するに際して、前記酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素を含む原料ガスの少なくとも1つの供給量を変化させてBi/Ti組成比を制御して、酸化物強誘電体薄膜の結晶核発生密度を制御することからなる酸化物強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項3】 基板上に形成された下部電極直上に形成されてなる酸化物強誘電体薄膜が、柱状構造である酸化物強誘電体薄膜。

【請求項4】 基板上に形成された下部電極直上に形成されてなる酸化物強誘電体薄膜の配向性が、c軸優先配向、c軸配向と(117)配向とが主として優先するランダム配向又は(117)優先配向のいずれか1つであり、Bi/Ti組成比が0.4～1.5である酸化物強誘電体薄膜。

【請求項5】 電極が形成された基板の直上に、請求項1又は2の方法によって形成された酸化物強誘電体薄膜を有し、該酸化物強誘電体薄膜上に上部電極を備えてなる酸化物強誘電体薄膜素子。

【請求項6】 電極が形成された基板の直上に、請求項3又は4の酸化物強誘電体薄膜を有し、さらに、該酸化物強誘電体薄膜上に上部電極を備えてなる酸化物強誘電体薄膜素子。

【請求項7】 酸化物強誘電体薄膜が、電極及び上部電極と、直列に接続されてなる請求項6に記載の酸化物強誘電体薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物強誘電体薄膜の製造方法、酸化物強誘電体薄膜及び酸化物強誘電体薄膜素子に関し、より詳細には、メモリ素子、焦電素子、圧電素子、光デバイス等に好適に使用することができる酸化物強誘電体薄膜の製造方法、酸化物強誘電体薄膜及び酸化物強誘電体薄膜素子に関する。

【0002】

【従来の技術】多くの酸化物材料の中には、強誘電性、高誘電性、圧電性、焦電性、電気光学効果等の様々な機能を持つものがあり、一般に酸化物強誘電体材料と総称されている。それらの酸化物強誘電体材料の優れた機能を利用して、コンデンサ、圧力センサ、赤外線センサ、発振器、周波数フィルタ、光スイッチ等の多くのデバイス開発が行われてきた。

【0003】特に最近、薄膜形成技術の進展に伴って、酸化物強誘電体材料の高誘電率特性をDRAM等の半導体デバイスのキャパシタに適用することにより、デバイスの小型化、プロセスの簡略化が図られ、また、強誘電体特性をDRAM等の半導体デバイスのメモリ部に適用することにより、高密度で高速に動作する不揮発性メモリ（強誘電体不揮発性メモリ）等の新規機能デバイスの開発が行われている。

【0004】強誘電体不揮発性メモリは、強誘電体の強誘電体特性（ヒステリシス効果）を利用してバックアップ電源の不要なメモリを実現するものであり、このようなデバイス開発には、残留自発分極が大きく、かつ、抗電界が小さい材料が必要である。また、良好な電気特性を得るためには、低リーク電流であり、分極反転の繰返し耐性が大きい等の特性を持つ材料が必要である。そのためには、成膜後の表面モフォロジーの制御も重要な課題である。さらに、動作電圧の低減と半導体微細加工プロセスへの適合のために、膜厚が数百nm以下の薄膜で上記の特性を実現することが望まれる。

【0005】酸化物強誘電体には、化学式 ABO_3 で示されるペロブスカイト構造をもち、古くから研究されてきたもののほかに、最近では、 $Bi_{2A}m-1B_mO_{3m+3}$ で示されるBi系酸化物強誘電体材料が分極反転の繰返しに強いとして注目されている。ここで、Aは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} から選択されるものであり、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} から選択されるものであり、mは1以上の自然数である。

【0006】 $Bi_{2A}m-1B_mO_{3m+3}$ で示される酸化物強誘電体の結晶構造は、(m-1)個の ABO_3 から成るペロブスカイト層の上下を、 $(Bi_2O_2)^{2+}$ 層が挟み込んだ構造をなすものである。その強誘電性が発現するメカニズムは、 ABO_3 で示される酸化物強誘電体の場合のメカニズムと変わらない。 ABO_3 で示される酸化物強誘電体には、 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ （以下、PZTという）、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $LiNbO_3$ などがあるが、PZTが古くから最も集中的に研究されている。

【0007】PZTは、 $PbZrO_3$ と $PbTiO_3$ の固溶体で、Zr/Ti比は1～1.5である。 $PbTiO_3$ は、正方晶系に属するペロブスカイト構造を持つ強誘電体であり、c軸方向に自発分極をもっている。 $PbZrO_3$ は、斜方晶系に属するペロブスカイト構造をもつ

反強誘電体であるが、 PbTiO_3 と固溶してTi量が増加するとともに強誘電体に移行する。薄膜作製には、スパッタリング法やゾルゲル法などが用いられている。

【0008】 $\text{Bi}_{2m-1}\text{BmO}_{3m+3}$ で示される酸化物強誘電体には、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などがある。特に、最近、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の研究が盛んである。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は斜方晶系に属し、前述の通り層状ペロプスカイト構造をもつ強誘電体である。自発分極は、a軸及びc軸の2方向に成分をもち、a軸方向の自発分極は約 $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は約 $50\text{kV}/\text{cm}$ 、c軸方向の自発分極は約 $4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は約 $4\text{kV}/\text{cm}$ である。したがって、その配向性を制御することによって、a軸方向の大きな自発分極やc軸方向の小さな抗電界を用途に応じて提供できる材料となる。

【0009】上記強誘電体材料の薄膜化技術としては、これまでスパッタリング法、ゾルゲル法、レーザーアブレーション法、MOCVD法等により行われている。これらの成膜方法を用いて上記の酸化物強誘電体材料を形成する基板としては、通常、 $\text{Pt}(111)$ 、 $\text{Ir}(111)$ あるいは酸化物導電材料等からなる電極を具備した基板が用いられる。このような方法で成膜される強誘電体材料を不揮発性メモリ等の各種デバイスに応用するためには、その配向性や結晶性を制御することが重要である。

【0010】PZTの場合には、その強誘電特性が組成xに大きく依存するにもかかわらず、蒸気圧の高いPbを含むため、成膜時や熱処理時等での膜組成変化が起こりやすく、配向性や結晶性（モフォロジー）を支配する因子の解明が難しい状況である。そのため、ピンホールの発生、下地電極PtとPbとの反応による低誘電率層の発生等の結果、膜厚の低減に伴い、リーク電流や分極反転耐性の劣化が起こるといった問題点を有している。

【0011】一方、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の場合には、従来のゾルゲル法での成膜では、良好な強誘電特性を得るために 650°C 以上での熱処理が必要であるため、得られる面方位は限られており、配向性の制御は困難であった。また、MOCVD法での成膜においては、成膜温度 600°C 以上で、Pt電極と SiO_2/Si 基板との間にTi接着層を設けたPt電極上に成膜した場合、その膜表面モフォロジーは、粗大結晶粒からなるとともに、強誘電性を持たないパイロクロア相（ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ）の発生しやすくなることが報告されている（Jan. J. Appl. Phys., 32, 1993, pp. 4086及びJ. Ceramic Soc. Japan, 102, 1994, pp. 512）。したがって、配向性や結晶性を制御して、所望の自発分極や抗電界を得ることも容易ではなかった。

【0012】最近になり、本発明者らは、MOCVD法を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜の形成における各種配向制御方法を提案してきた。例えば、特開平9-1

86376では、Bi/Ti組成比を化学量論組成からずらすことによって、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜の配向性を制御しているが、制御可能になっているのはa軸方向成分を含む（117）成分の大きさの制御のみであって、c軸成分の制御は得られなかった。このため、常に抗電界が $90\text{kV}/\text{cm}$ と大きく、低電圧で駆動する素子には適用が困難であった。

【0013】また、特開平10-182291において、原料ガス内の酸素濃度を変化させることによって、c軸優先配向、c軸成分と（117）成分が混合したランダム配向、（117）優先配向と、優先配向の方向を制御できることを示した。しかし、ここでは強誘電体薄膜は TiO_2 からなるバッファ層の上に形成されているため、優先配向の方向を制御できるといっても、c軸の完全な配向を制御することはできなかった。しかも、それぞれの配向成分の大きさを制御することはできず、したがって、同一抗電界で種々の飽和分極値をもつ素子を得ることができず、強誘電特性の自由度の少ないものであった。

【0014】さらに、通常、Pt（下部電極）電極上には $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜は核発生密度が低く、巨大粒子として成長する。しかし、 TiO_2 は、Ptと相性がよいため、Pt上に緻密に形成される。このようなことから、上記の2種の従来技術では、 TiO_2 等によるバッファ層なしで上記特性を有する強誘電体膜は得ていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、上記従来技術では、ゾルゲル法やスパッタ法あるいはMOCVD法等の成膜技術を用いて、Pt、Ir等の金属電極上にPZTや $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 等の酸化物強誘電体薄膜を形成する場合、成膜時や熱処理時に長い時間に渡って高温にさらす必要があり、その配向性や結晶性を制御することが困難であった。そのため、得られる酸化物強誘電体薄膜に発生するリーク電流や分極反転耐性の劣化を抑制することが困難な状況にあり、また、所望の自発分極や抗電界を得ることも容易ではなかった。

【0016】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、強誘電体薄膜を形成する際に、結晶性を含めた配向性（方向・大きさ）を完全制御して、任意に目的の強誘電特性を有する強誘電体薄膜形成を可能とするものである。また、それらの制御条件を明確にすることによって、酸化物強誘電体薄膜に発生するリーク電流や分極反転耐性の劣化を抑制し、また、所望の自発分極や抗電界を得ることも容易にする製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、電極が形成された基板上にBi、Ti及びOからなる酸化物強誘電体薄膜をMOCVD法により製造するに際して、酸化物強誘

電体薄膜を形成しうる原料ガスの総ガス供給量に占める酸素ガスの供給量を、所定の配向性及び／又は抗電界を有する酸化物強誘電体薄膜を形成するために必要な値に制御するとともに、前記酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素の組成比を前記酸化物強誘電体薄膜が所定の残留分極及び／又は比誘電率を得るために必要な値になるように前記酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素を含む原料ガスの少なくとも1つの供給量を制御して、基板上に原料ガスを供給することからなる酸化物強誘電体薄膜の製造方法が提供される。

【0018】また、本発明によれば、電極が形成された基板上にBi、Ti及びOからなる酸化物強誘電体薄膜をMOCVD法により製造するに際して、前記酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素を含む原料ガスの少なくとも1つの供給量を変化させてBi/Ti組成比を制御して、酸化物強誘電体薄膜の結晶核発生密度を制御することからなる酸化物強誘電体薄膜の製造方法が提供される。

【0019】さらに、本発明によれば、基板上に形成された下部電極直上に形成されてなる酸化物強誘電体薄膜が、柱状構造である酸化物強誘電体薄膜、あるいは基板上に形成された下部電極直上に形成されてなる酸化物強誘電体薄膜の配向性が、c軸優先配向、c軸配向と(117)配向とが主として優先するランダム配向又は(117)優先配向のいずれか1つであり、Bi/Ti組成比が0.4~1.5である酸化物強誘電体薄膜が提供される。また、本発明によれば、上記方法により形成された酸化物強誘電体薄膜又は上記酸化物強誘電体薄膜を有し、該酸化物強誘電体薄膜上に電極を備えてなる酸化物強誘電体薄膜素子が提供される。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の酸化物強誘電体薄膜の製造方法において使用することができる基板は、シリコン、ゲルマニウム等の元素半導体、GaAs、ZnSe等の化合物半導体等の半導体基板；Pt等の金属基板；サファイア基板、MgO基板、SrTiO₃、BaTiO₃、ガラス基板等の絶縁性基板等が挙げられる。なかでもシリコン基板が好ましく、さらに、シリコン単結晶基板が好ましい。また、基板上には、電極が形成されている。電極は、導電性の材料であれば特に限定されるものではなく、Pt、Ir、Au、Al、Ru等の金属、IrO₂、RuO₂等の酸化物導電体等により形成することができる。電極は、例えば、スパッタ法、真空蒸着法、EB法等種々の方法により形成することができる。電極の膜厚は、例えば、100~200nm程度が挙げられる。

【0021】電極と基板との間には、絶縁層及び／又は接着層等の中間層を形成してもよい。絶縁層は、例えば、SiO₂、SiN等により形成することができる。また、接着層としては、基板と電極又は絶縁層と電極との接着強度を確保することができるものであれば、その材料は

特に限定されるものではなく、例えば、タンタル、チタン等の高融点金属が挙げられる。これらの中間層は、熱酸化法、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、MOCVD法等、種々の方法で形成することができる。

【0022】本発明の製造方法においては、まず、基板を酸化物強誘電体薄膜を形成するための成膜チャンバ内に設置する。この場合の成膜チャンバとしては、チャンバ内の圧力を制御することができ、原料ガス、酸素ガス、キャリアガス等を供給することができる成膜チャンバであれば、どのようなものでも使用することができる。なかでもMOCVD法による成膜ができる成膜装置の成膜チャンバであることが好ましい。次いで、基板上に、酸素ガスとともに、酸化物強誘電体を構成する酸素以外の元素を含有する2種以上の原料ガスを供給する。この際、これらのガスとともに、アルゴン、ヘリウム等のキャリアガス、バランスガス等を一緒に供給してもよい。

【0023】酸素ガスは、希釈されたガスを用いてもよいが、ほぼ100%の純粋なガスを用いることが好ましい。酸素ガスを成膜チャンバに導入する場合、総ガス流量に占める酸素ガスの流量を、所定の配向性及び／又は抗電界を有する酸化物強誘電体薄膜を形成するために必要な値に制御することが必要である。例えば、酸素ガスの流量としては、総ガス流量の33~80体積%程度の範囲が挙げられる。ここで、所定の配向性とは、結晶性を含めた配向性（方向および大きさ）を意味し、c軸優先配向、c軸配向と(117)配向とが主として優先するランダム配向又は(117)優先配向等が挙げられる。

【0024】また、酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素の組成比を酸化物強誘電体薄膜が所定の残留分極及び／又は比誘電率を得るために必要な値になるように、酸化物強誘電体薄膜を構成する酸素以外の構成元素を含む原料ガスの少なくとも1つの供給量を制御することが必要である。例えば、所定の残留分極及び／又は比誘電率を得るために、Bi/Ti組成比が0.4~1.5となるようにBi又はTiを含む原料ガスの少なくとも1つの供給量を制御する。ここで、所定の残留分極とは、残留分極値Prが大きいこと及び／又はヒステリシスの角型が良好であることを意味する。さらに、Bi/Ti組成比を制御することにより、酸化物強誘電体薄膜の結晶核発生密度を制御することができる。

【0025】本発明の方法により得られる酸化物強誘電体薄膜は、Bi₂X_{m-1}Y_mO_{3m+3} (XはLi⁺、Na⁺、K⁺、Pb²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺及びBi³⁺からなる群から選択される1種、YはFe³⁺、Ti⁴⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺、W⁶⁺及びMo⁶⁺からなる群から選択される1種、mは1以上の自然数である)で示されるものであれば特に限定されるものではなく、その強誘電性の発現の源である結晶構造が同じであるSrBi₂Ta₂O₉等のBi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}で示される酸化物強誘電体でもよい。また、Bi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}で示

される酸化物強誘電体材料は、その結晶構造の中にABO₃構造を含み、その強誘電性の源がABO₃構造部分にあることを考えると、PZT、BaTiO₃、SrTiO₃等のABO₃で示される酸化物強誘電体であってもよい。なかでも、Bi₄Ti₃O₁₂であることが好ましく、さらに、層状ペロブスカイト結晶構造であることがより好ましい。

【0026】本発明の酸化物強誘電体薄膜素子は、本発明の酸化物強誘電体薄膜を絶縁膜として用いた素子であれば特に限定されるものではなく、例えば、一対の電極間に酸化物強誘電体薄膜が挟持されてなる構造等が挙げられる。以下に、本発明の酸化物強誘電体薄膜の製造方法、酸化物強誘電体薄膜及び酸化物強誘電体薄膜素子の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0027】実施の形態1

この実施の形態における強誘電体薄膜被覆基板を図1に示す。強誘電体薄膜被覆基板は、シリコン単結晶基板1上に、酸化シリコン(SiO₂)層2、接着層であるタンタル層3、Pt下部電極4、Bi₄Ti₃O₁₂強誘電体初期核層5(以下、Bi₄Ti₃O₁₂初期核層5と記す)、Bi₄Ti₃O₁₂強誘電体成長層6(以下、Bi₄Ti₃O₁₂成長層6と記す)がこの順で積層されて構成される。この強誘電体薄膜被覆基板は、以下のように形成することができる。

【0028】まず、シリコン単結晶基板1上に、基板表

面を熱酸化することにより膜厚200nm程度の酸化シリコン層2を形成する。酸化シリコン層2上に、タンタル層3及びPt下部電極4を、スパッタリング法により、膜厚30nm程度及び200nm程度で順次形成する。次に、Bi₄Ti₃O₁₂成長層6/Bi₄Ti₃O₁₂初期核層5をMOCVD法により形成した。

【0029】この時の共通の成膜条件は、Ti原料を含むArキャリアガス、反応ガスとしての酸素ガス、バランスガスとしてのArガス、さらに、Bi₄Ti₃O₁₂成長層6/Bi₄Ti₃O₁₂初期核層5の成膜の際にはBi原料を含むArキャリアガスを成膜チャンバー内に導入した。成膜チャンバー内の圧力は5 Torr、Ti原料を含むArキャリアガス流量は50 sccmに固定した。また、導入ガス(BiおよびTi原料を含むArキャリアガス、酸素ガスおよびArバランスガス)の総流量を2500 sccmに固定した。

【0030】Pt下部電極4上に、基板温度を550℃として、Bi₄Ti₃O₁₂初期核層5を厚さ5 nm形成し、次に、基板温度を400℃に設定し直し、連続してBi₄Ti₃O₁₂成長層6を厚さ190 nm成長させ、総膜厚200 nmとした。この時のBi₄Ti₃O₁₂初期核層5ならびにBi₄Ti₃O₁₂成長層6の成膜条件を表1に示す。

【0031】

【表1】

プレカサ-	Bi(o-C ₂ H ₇) ₃	Ti(i-OC ₂ H ₇) ₃
プレカサ-温度	160℃	50℃
ガス流量		
Arキャリアガス	50-350 sccm	50 sccm
O ₂ ガス		825 sccm(33%) 1250 sccm(50%) 2000 sccm(80%)
総ガス流量		2500 sccm
圧力		5 Torr
基板		Pt/Ta/SiO ₂ /Si(100)
基板温度		550℃(初期核層) 450℃(成長層)

【0032】Bi₄Ti₃O₁₂初期核層5ならびにBi₄Ti₃O₁₂成長層6のいずれの成膜においても、Ti原料を含むArキャリアガス流量を50 sccm供給し、Bi原料を含むArキャリアガス流量を50~350 sccm、酸素ガス流量を825~2000 sccm(総ガス流量に対して酸素濃度:33~80%)の範囲で変化させて、数種類のBi₄Ti₃O₁₂成長層6/Bi₄Ti₃O₁₂初期核層5を成膜した。Bi原料を含むArキャリアガス流量および酸素ガス流量は、Bi₄Ti₃O₁₂初期核層5形成前に設定したら、それに続くBi₄Ti₃O₁₂成長層6は同一成膜条件とした。

【0033】このようにして得られたBi₄Ti₃O₁₂成長層6のBi含有量(Bi/Ti組成比)を、EPMAによってそれぞれ測定した。その結果を図2に示す。図2では、Bi原料を含んだArキャリアガス流量とBi

/Ti組成比の関係を、酸素ガス濃度(酸素ガス流量/総ガス流量;2500 sccm)をパラメーターにして示す。

【0034】図2から明らかなように、酸素ガス濃度にかかわらず、Bi/Ti組成比は1.5よりも小さい範囲で変化し、化学量論組成(Bi/Ti=1.33)以下ではBi原料を含んだArキャリアガス流量に比例してBi/Ti組成比も増加するが、Bi/Ti組成比が化学量論組成を越えるとBi/Ti=1.5付近で飽和する傾向があった。

【0035】また、作製した種々のBi₄Ti₃O₁₂成長層のXRD(X線回折)パターンを測定した。その結果を図3(a)~(c)及び図4に示す。図3(a)~(c)及び図4においては、酸素ガス濃度を横軸に、Bi/Ti組成比を縦軸に取り、一覧して示した。図3

(a) ~ (c) 及び図4から明らかなように、酸素ガス濃度が33%以上では、 $\text{Bi}/\text{Ti} \geq 0.65$ で、全て強誘電体である層状ペロブスカイト相を示した。

【0036】また、酸素ガス濃度が33%においては、ほとんどc軸単一配向である。酸素ガス濃度を増大させていくと、c軸成分が徐々に減少し、a軸成分を含んだ(117)成分が現われ、酸素ガス濃度の増大につれて、c軸成分と(117)成分とが混在したランダム配向になることが分った。例えば、酸素濃度50%の場合には、XRDピーク強度比が(008) : (117) = 1 : 4程度である。さらに、酸素濃度を大きくしていくと、酸素濃度が80%において、ほぼ(117)単一配向となった。

【0037】次に、縦軸の Bi/Ti 組成比が変化した場合のXRDパターンについて説明する。酸素ガス濃度が33%の時、つまりほぼ完全c軸配向 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の場合、 Bi/Ti 組成比が化学量論組成($\text{Bi}/\text{Ti} = 1.33$)以下の場合、 Bi/Ti 組成比が増加するに比例して、c軸配向成分のXRDピーク強度(特に(006)および(008))が増加した。さらに、 Bi/Ti 組成比が化学量論組成よりも増加した場合も同様にc軸配向成分のXRDピーク強度は増加するが、 $\text{Bi}/\text{Ti} = 1.5$ 付近でc軸配向成分のXRDピーク強度も飽和傾向を示した。

【0038】酸素ガス濃度が50%の時は、ランダム配向であり、 Bi/Ti 組成比の増加とともに、c軸配向成分のうちの(008)配向成分と(117)配向成分とのXRDピーク強度比をほぼ1 : 4の比率に保持したまま、c軸配向成分ならびに(117)配向成分のいずれのXRDピーク強度も、酸素ガス濃度が33%の場合と同様に増加する。 Bi/Ti 組成比が1.5付近になると、c軸配向成分のうちの(008)配向成分と(117)配向成分とのXRDピーク強度比はほぼ1 : 4の比率に保持したままで、飽和する傾向を示した。

【0039】酸素ガス濃度が80%の場合、すなわちほぼ(117)単一配向の場合も、 Bi/Ti 組成比の増加とともにXRDパターンにおいて(117)ピーク強度が増加し、 Bi/Ti 組成比が1.5付近で(117)ピーク強度が飽和傾向を示した。なお、図4に示されるように、配向方向に拘らず、 $\text{Bi}/\text{Ti} \approx 0.4$ (Bi 流量 : 50 sccm)で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜は、全て常誘電体パイロクロア($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)相を示した。

【0040】次に、酸素濃度別に、 Bi/Ti 組成比(Bi 原料を含んだ Ar キャリアガス流量)とXRDピーク強度の関係を図5(a) ~ 図5(c)に示す。図5(a) ~ 図5(c)から、酸素濃度が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の配向方位を決めており、その時の配向性の強さは、 Bi/Ti 組成比によって決まることが分った。即ち、酸素濃度によって $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜の成長しや

すい面方向が定まり、その面方向に並んだ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶の量は Bi/Ti 組成比によって決まることが分った。

【0041】実施の形態2

実施の形態1で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜上に、蒸着により直径100 μm ϕ 、厚さ100 nmのPt上部電極8を形成することにより、図6に示した強誘電体キャパシタを作製し、そのヒステリシス特性を評価した。なお、この評価においては、配向方位にかかわらず、 Bi 原料を含む Ar キャリアガス流量が50 sccm($\text{Bi}/\text{Ti} \approx 0.4$)で形成した薄膜は、図4に示すように常誘電体パイロクロア($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)相であったため、ヒステリシス特性評価からは予め除外した。また、配向方位にかかわらず、 Bi 原料を含む Ar キャリアガス流量が350 sccm($\text{Bi}/\text{Ti} \approx 1.5$)で形成した薄膜は、図4に示すように $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体単一相であるものの、リーク電流密度が大きく、ヒステリシス特性を観察することができなかった。

【0042】酸素濃度別に、最大印加電圧5Vの交番電圧を印加した時のヒステリシス特性を、図7(a) ~ 図7(c)に示す。図7(a) ~ 図7(c)で、(001)BIT、(001) + (117)BIT、(117)BITは、それぞれ、酸素濃度33%、50%、80%で作製した試料を表しており、これ以降の図においても同様である。図7(a) ~ 図7(c)から明らかなように、 Bi 原料を含む Ar キャリアガス流量が100、150、200、250および300 sccm($0.65 < \text{Bi}/\text{Ti} < 1.45$)で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜においては、全てヒステリシス特性を得ることができた。

【0043】また、 Bi/Ti 組成比をパラメーターとして、酸素濃度別に、最大印加電圧1、2、3、4および5Vの交番電圧を印加した時の残留分極 P_r および抗電界 E_c の値をプロットした飽和特性を図8(a) ~ 図8(c)及び図9(a) ~ 図9(c)にそれぞれ示す。図8(a) ~ 図8(c)及び図9(a) ~ 図9(c)から明らかなように、それぞれ良好な飽和特性を示しており、特に、酸素濃度33%(001)BITで作製したc軸配向 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜は、最大印加電圧2Vの交番電圧印加においても、残留分極 P_r および抗電界 E_c のいずれもが飽和している。

【0044】また、酸素濃度(配向方位)をパラメーターとして、最大印加電圧5Vの交番電圧を印加した時の残留自発分極 P_r および抗電界 E_c と Bi/Ti 組成比の関係を図10(a)及び図10(b)に示す。特に、これらの中から化学量論組成($\text{Bi}/\text{Ti} = 1.33$)の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜に対し、酸素濃度(配向方位)別に、最大印加電圧1、2、3、4および5Vの交番電圧を印加した時のヒステリシス特性を重ね合わせて示したのが図11(a) ~ 図11(c)である。また、図12

は、最大印加電圧5Vの交番電圧を印加した時の3つの酸素濃度(配向方位)におけるヒステリシス特性を重ね合わせたものである。

【0045】図7(a)~図7(c)、図8(a)~図8(c)、図9(a)~図9(c)、特に図10(a)及び図10(c)から、酸素濃度が一定であればBi/Ti組成比の大きさによらず抗電界 E_c は殆ど一定で、残留自発分極 P_r のみが変化し、この変化の仕方は、図5のXRDピーク強度の変化同様、 $Bi/Ti < 1.33$ では Bi/Ti 組成比の変化に比例して増大し、 $Bi/Ti \geq 1.33$ では、飽和する傾向を見せた。即ち、抗電界が同じでありながら、残留分極値を任意に、しかも十分飽和した状態で得ることができた。

【0046】また、図11(a)~図11(c)および図12に示したように、酸素濃度を変えることで、同じ化学量論組成であっても、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜の配向方位に応じた強誘電特性を引き出すことができる。このことは、図13に示した断面SEM像から分かるように、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜において、柱状構造(ピラーシェイプトストラクチャー)の(001)配向($O_2: 33\%$)が確認できたことで説明できる。なお、この実施の形態においてはPt電極上に、 TiO_2 層等のバッファ層を積層することなく強誘電体薄膜を直接形成したため、Pt電極上のBIT層の発生密度が低いことを利用することができ、これによって、表面積を制御し、柱状構造が得られた。

【0047】図14(a)に示したように、強誘電体薄膜の Bi/Ti 組成が化学量論組成からずれ、アモルファス層12とBIT層13とが直列構造となった場合、印加電圧はアモルファス層に印加され、図14(b)に示したように、ほとんどヒステリシスは開かないと考えられる。ところが、図13及び図15に示したように、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜11がアモルファス層12中に柱状構造のBIT層13を有することにより、比誘電率が大きな、BIT層12に印加電圧が印加されることとなり、図7に示したように、良好なヒステリシス形状を得ることができた。また、アモルファス層11中のBIT層12の占める割合が変化するにつれて、図16に示したように、比誘電率にも変化が見られた。すなわち酸素濃度が配向性(BIT層の柱の向き)を決めて、 Bi/Ti 組成比がBIT層の面積を決めていることが分かる。

【0048】本発明においては、残留自発分極 P_r と抗電界 E_c との値は、酸素濃度33、50および80%に応じて、それぞれ、 $P_r \approx 1 \sim 3 \mu C/cm^2$ と $E_c \approx 40 kV/cm$ 、 $P_r \approx 2 \sim 12 \mu C/cm^2$ と $E_c \approx 100 kV/cm$ および $P_r \approx 7 \sim 30 \mu C/cm^2$ と $E_c \approx 85 kV/cm$ という値をそれぞれ得ることができた。

【0049】本来、Pt上にはBITは核発生密度が低

く、巨大粒子として成長しやすいことが知られている。本発明は、Pt上のBITの核発生密度が低いことを利用して、その核を膜厚方向に成長させると同時に、 Bi/Ti 組成を変化させることで、BIT柱の太さを制御することにより、一定面積におけるBIT柱が占める面積の割合を制御することができ、結果として、BIT層において、所望の柱状構造を得ることができた。これにより、これまでに実現することができなかった低い比誘電率を実現することができた。また、BITは、その成長速度の異方性より、Pt上ではc軸配向しやすいことが知られている。一方、BIT格子中の酸素八面体はPt(111)とマッチングが良好であり、このことはBIT層が(117)配向しやすい特性を有していることを意味する。そこで、酸素濃度が高いと(117)配向し、酸素濃度が低くなるとc軸配向すると考えられる。

【0050】このことは、成膜時の酸素濃度33、50および80%に対応して得られるものではなく、例えば、酸素濃度40%あるいは65%などでも有効である。即ち、酸素濃度33%でc軸単一配向 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜となり、酸素濃度が33%よりも高くなると、c軸成分が徐々に減少し、それと同時に(117)配向成分が徐々に増加し、酸素濃度80%で(117)単一配向 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜となることを意味している。

【0051】さらに、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜の疲労特性を最大印加電圧3Vの交番電圧で評価した。その結果を図17(a)~図17(c)に示す。それぞれ 5×10^{10} 回(化学量論組成薄膜に関しては 1×10^{11} 回)の繰り返しをしたところ、スイッチング電荷量の減少率は大きくても10%未満、ほとんどが5%未満と、非常に良好な結果が得られた。このことは、それぞれの薄膜において、印加電圧3Vでほぼ強誘電特性が飽和を示しているためであると思われる。

【0052】

【発明の効果】本発明の酸化物強誘電体薄膜の製造方法によれば、MOCVD法により基板上に酸化物強誘電体薄膜を製造するに際して、総ガス流量に占める酸素ガス流量の流量比を制御して配向方位を制御するとともに、酸素ガス以外の構成成分の原料ガスの少なくとも1つの供給量を制御して酸素以外の構成成分の組成比を制御することにより、結晶性を含めた配向性(方向、大きさ)を完全に制御して、結晶核発生密度を制御し、任意の残留自発分極 P_r 、任意の抗電界 E_c 及び/又は比誘電率 ϵ_r の値をもつ酸化物強誘電体薄膜を製造することが可能になる。また、これらの制御条件を明確にすることにより、酸化物強誘電体薄膜に発生するリーク電流や分極反転耐性の劣化を抑制することができるとともに、酸化物強誘電体薄膜に印加される電圧をも制御することができる。したがって、本発明を用いれば、残留自発分極 P_r 、抗電界 E_c 、比誘電率 ϵ_r を任意に制御することにより、強誘電体応用デバイス実現に際し、デバイスに必

要とされる設計値を満足させる強誘電特性を有した強誘電体薄膜を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化物強誘電体薄膜である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を形成した基板の構造を示す概略断面図である。

【図2】本発明の実施の形態1で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の酸素濃度別の Bi 流量と Bi/Ti 組成比との関係を示す図である。

【図3】本発明の実施の形態1で酸素濃度および Bi/Ti 組成比を変化させた時の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のXRDパターンを示す図である。

【図4】本発明の実施の形態1で酸素濃度および Bi/Ti 組成比を変化させた時の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のXRDパターンを示す図である。

【図5】本発明の実施の形態1で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜のXRDピーク強度の相関図である。

【図6】本発明の実施の形態2で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜キャパシタを示す概略断面図である。

【図7】本発明の実施の形態2で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜キャパシタにおける最大印加電圧5Vの交番電圧を印加した時のヒステリシス特性図である。

【図8】本発明の実施の形態2で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜キャパシタにおける残留自発分極 P_r の飽和特性図を示す図である。

【図9】本発明の実施の形態2で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜キャパシタにおける抗電界 E_c の飽和特性を示す図である。

【図10】本発明の実施の形態2で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜キャパシタにおける最大印加電圧5Vの交番電圧を印加した時の(a) Bi/Ti 組成比と残留自発分極 P_r との関係図、(b) Bi/Ti 組成比と

抗電界 E_c との関係図である。

【図11】本発明の実施の形態2で形成した化学量論組成($\text{Bi}/\text{Ti}=1.33$)の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜キャパシタにおけるヒステリシス特性を示す図である。

【図12】本発明の実施の形態2で形成した化学量論組成の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜キャパシタにおける最大印加電圧5Vの交番電圧を印加した時のヒステリシス特性を示す図である。

【図13】本発明の実施の形態2で形成した化学量論組成の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜のSEM像である。

【図14】 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜がアモルファス層とBIT層との直列構造となった状態を説明するための概略断面図及びヒステリシス特性を示す図である。

【図15】本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜の柱状構造を説明するための図である。

【図16】本発明の実施の形態2で形成した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜の比誘電率を示す図である。

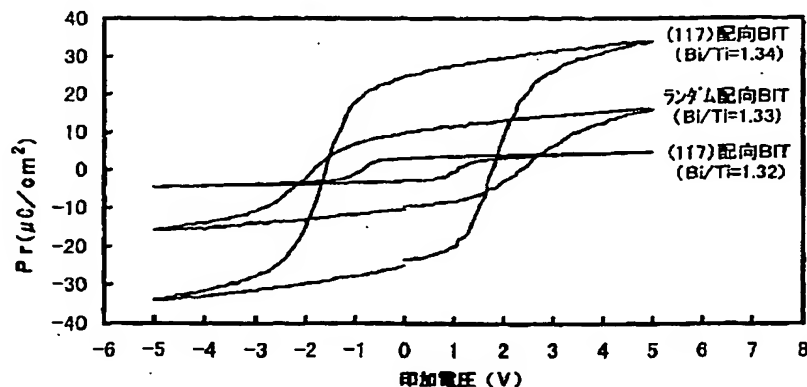
【図17】本発明の実施の形態2で作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜キャパシタの疲労特性を示す図である。

【符号の説明】

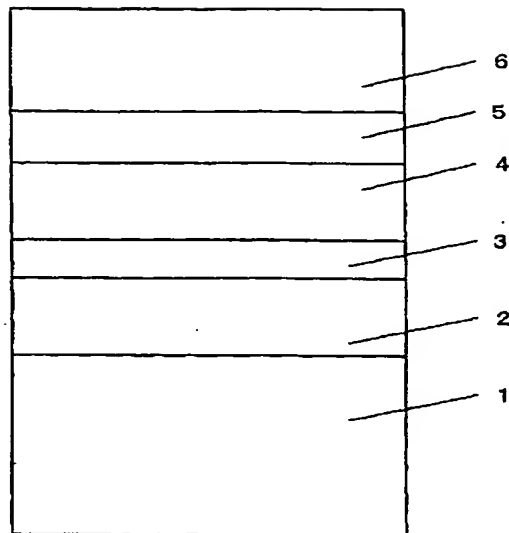
- 1 シリコン単結晶基板
- 2 酸化シリコン層
- 3 タンタル層
- 4 Pt下部電極
- 5 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体初期核層
- 6 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体成長層
- 7 Pt上部電極
- 11 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜
- 12 アモルファス層
- 13 柱状構造のBIT層

【図12】

化学量論比におけるヒステリシスの比較

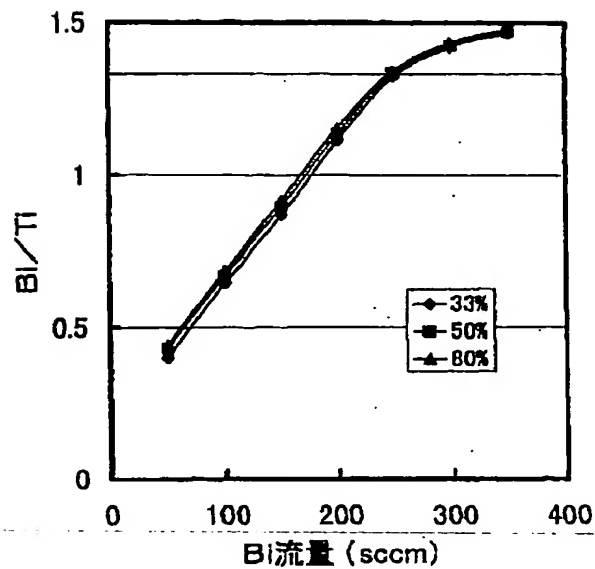


【図1】

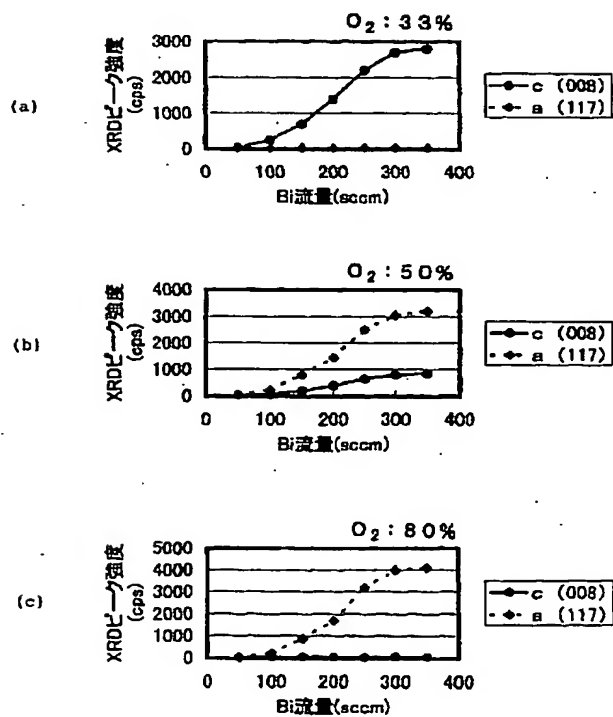


【図2】

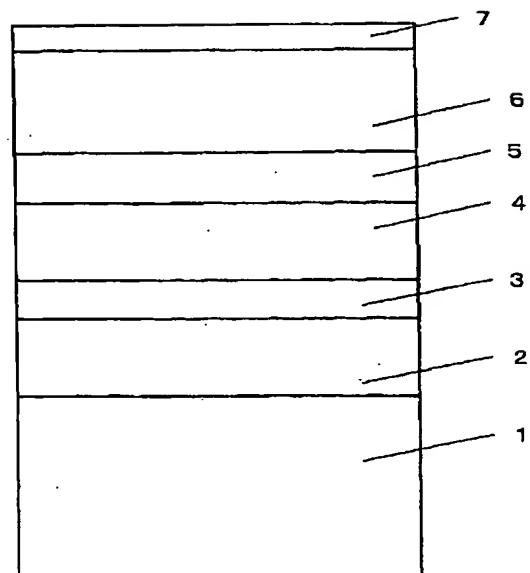
酸素温度別Bi流量とBi/Ti組成比の関係



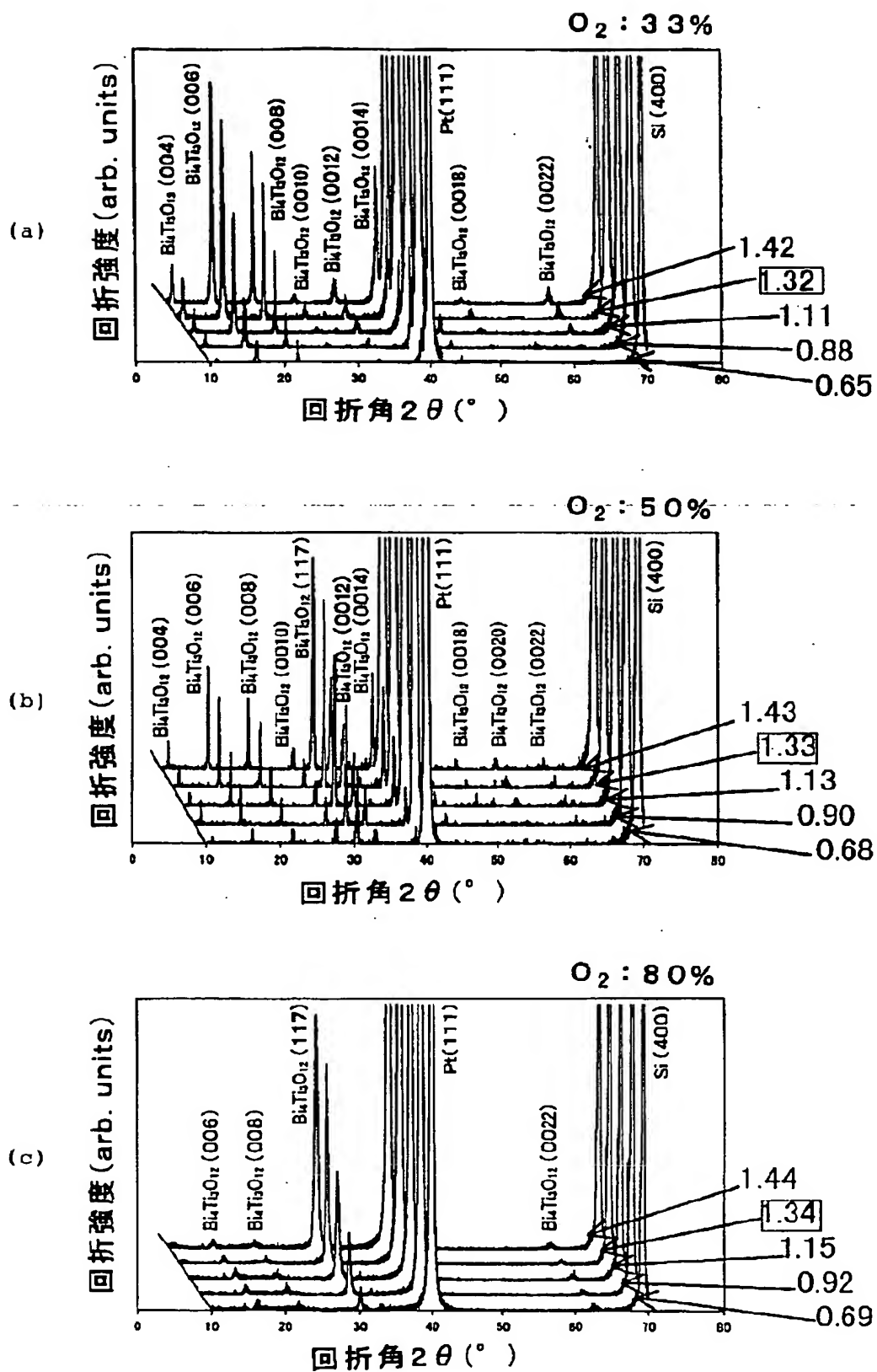
【図5】



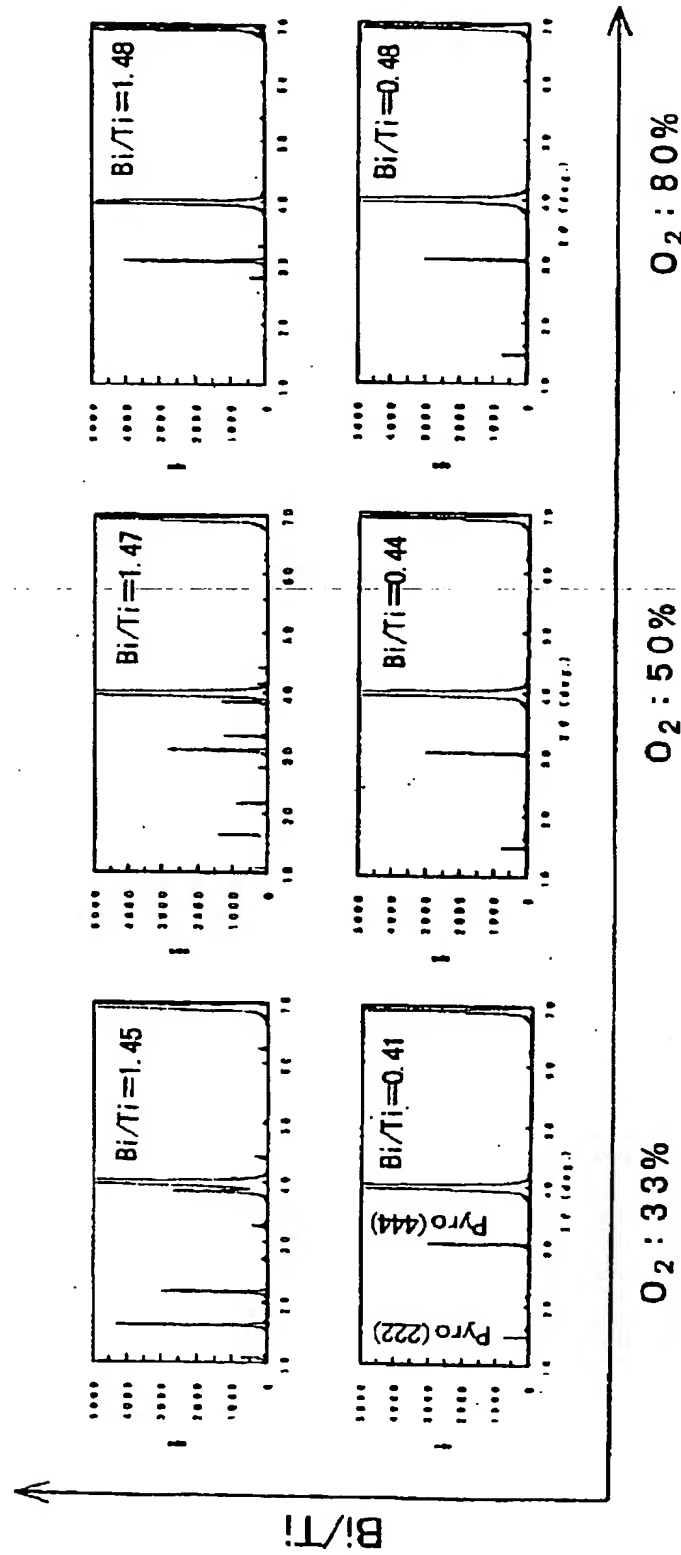
【図6】



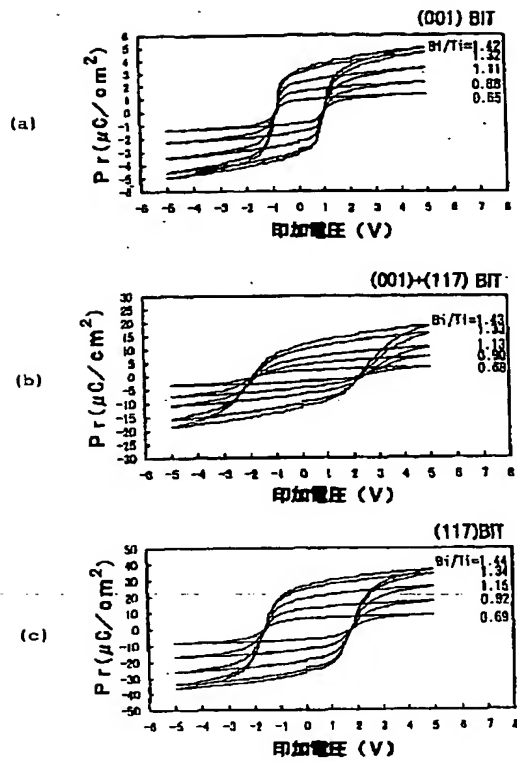
【图 3】



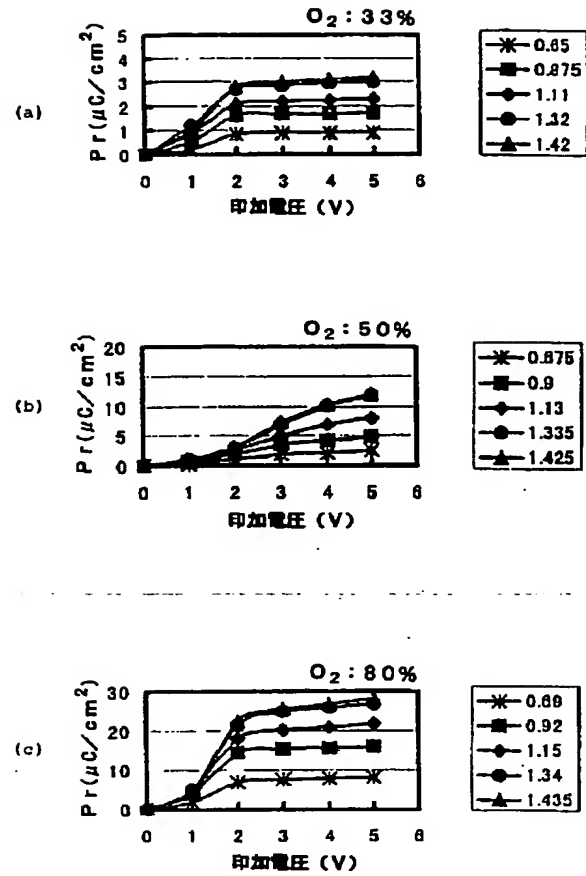
【图 4】



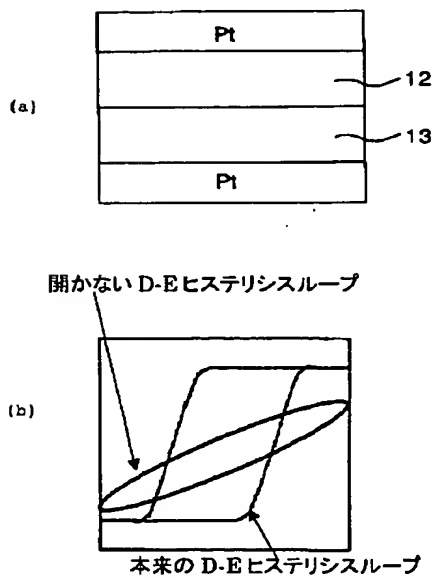
【図 7】



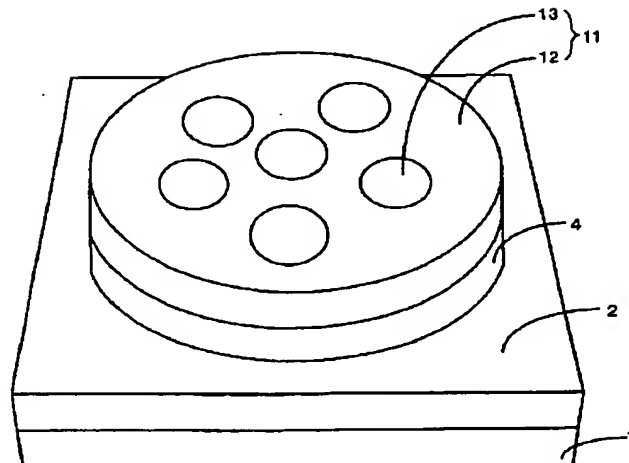
【図 8】



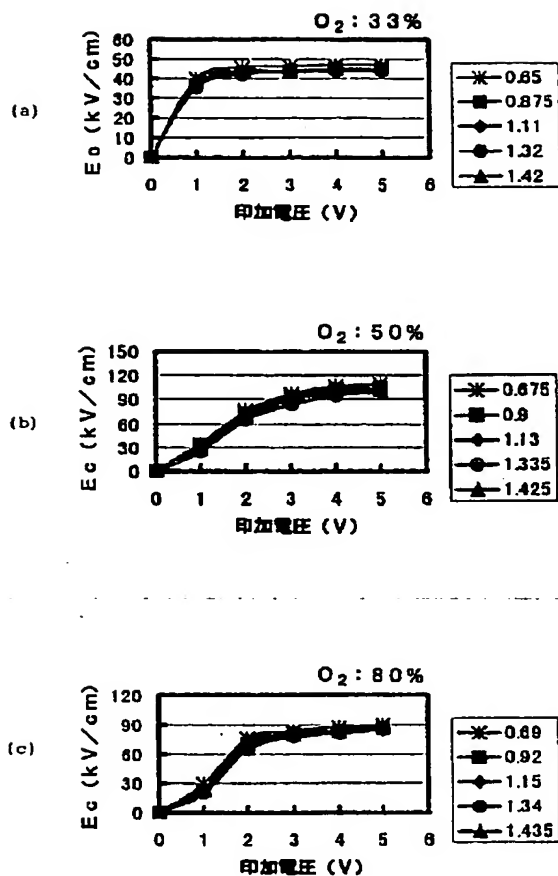
【図 14】



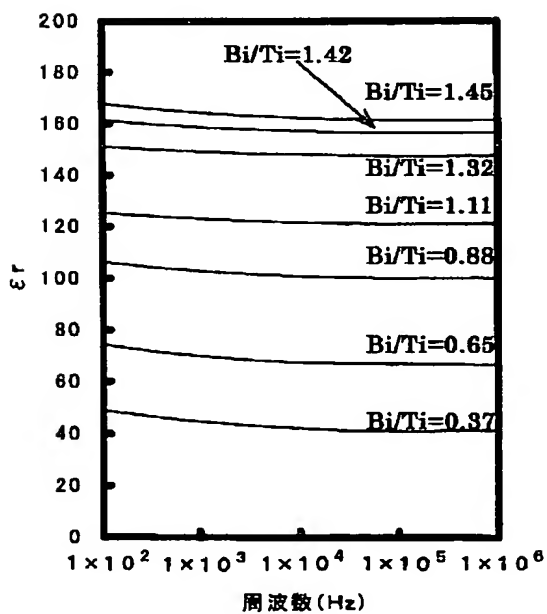
【図 15】



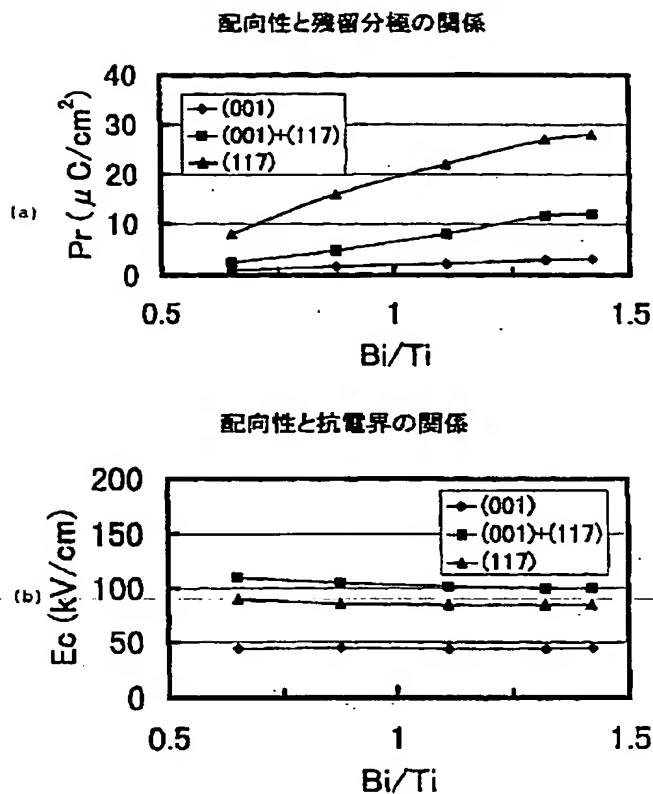
【図 9】



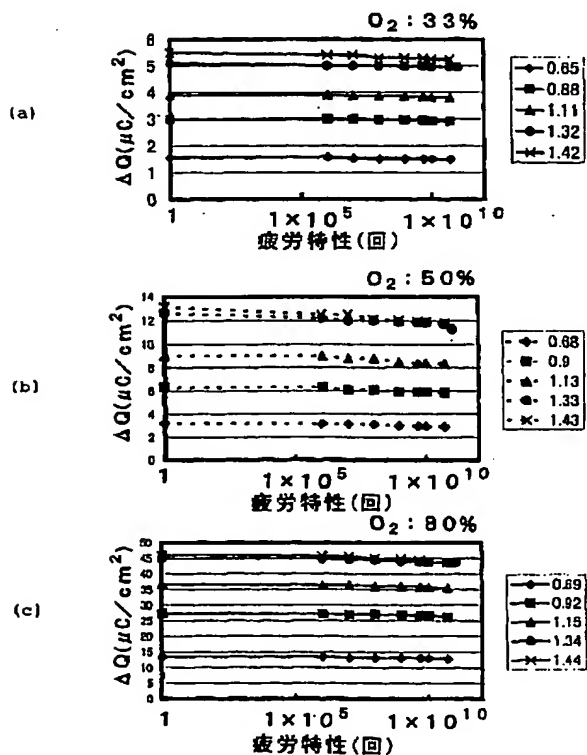
【図 16】



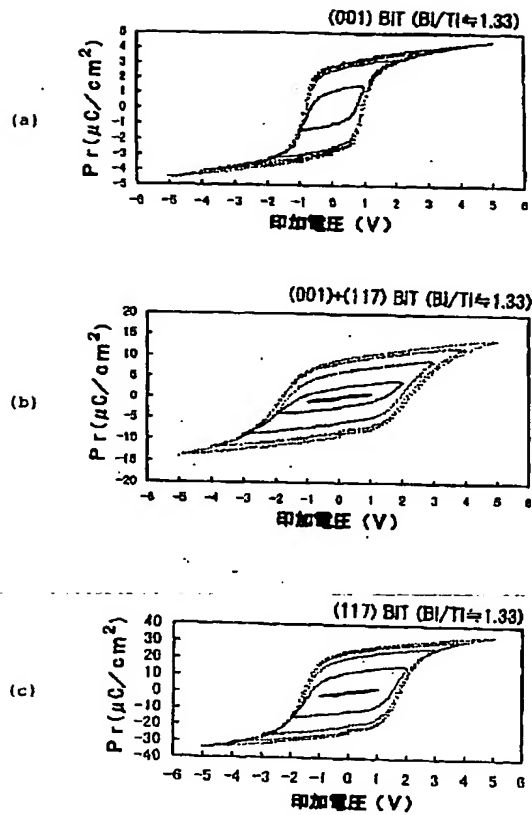
【図 10】



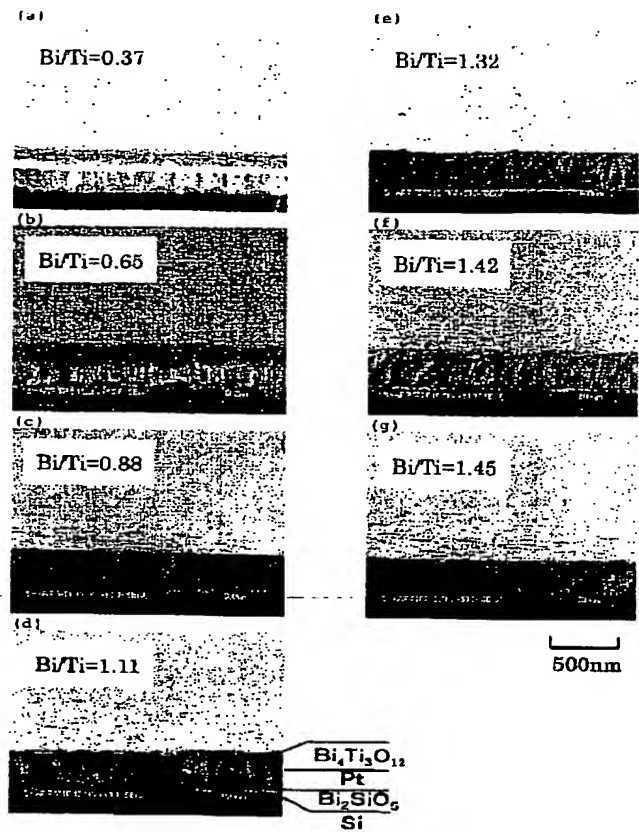
【図 17】



【図 1 1】



【図 1 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 B 3/00

H 0 1 B 3/00

D

H 0 1 G 4/33

H 0 1 G 4/12

3 5 8

4/12

H 0 1 L 27/108

H 0 1 L 49/02

C 2 3 C 16/40

21/8242

H 0 1 L 37/02

21/8247

H 0 1 G 4/06

1 0 2

29/788

H 0 1 L 27/10

6 5 1

29/792

29/78

3 7 1

41/09

41/08

C

41/18

41/18

1 0 1 Z

49/02

// C 2 3 C 16/40

H 0 1 L 37/02

BEST AVAILABLE COPY